



Ivan Carlos Cruz Assunção
Licenciatura em Ciências de Engenharia Física

Desenvolvimento de Dispositivos Orgânicos de Óxido de Grafeno para Conversão de Energia Solar

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Professora Doutora Maria de Fátima Guerreiro de
Silva Campos Raposo, FCT-UNL

Co-orientador: Professora Doutora Susana Isabel dos Santos
Silva Sérgio Venceslau, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Catarino
Arguente (s): Professora Doutora Joana Maria Dória Vaz
Vogal: Professora Doutora Maria de Fátima Raposo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

[Julho 2016]



Ivan Carlos Cruz Assunção
Licenciatura em Ciências de Engenharia Física

Desenvolvimento de Dispositivos Orgânicos de Óxido de Grafeno para Conversão de Energia Solar

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Professora Doutora Maria de Fátima Guerreiro de
Silva Campos Raposo, FCT-UNL

Co-orientador: Professora Doutora Susana Isabel dos Santos
Silva Sérgio Venceslau, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Catarino
Arguente (s): Professora Doutora Joana Maria Dória Vaz
Vogal: Professora Doutora Maria de Fátima Raposo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

[Julho 2016]

Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos Orgânicos de Filmes Finos de Óxido de Grafeno pela Técnica de Camada por Camada para Captação e Conversão de Energia Solar em Energia Elétrica

Copyright © Ivan Carlos Cruz Assunção, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos:

Gostaria de agradecer:

À minha orientadora Professora Doutora Maria de Fátima Raposo, por me ter dado a oportunidade de realizar este trabalho sob sua orientação, pelos conhecimentos científicos transmitidos, pela dedicação ao longo do desenvolvimento deste trabalho, pelo excelente apoio, total disponibilidade e ainda pela amizade que demonstrou ao longo deste trabalho.

À minha coorientadora Professora Doutora Susana Sérgio Venceslau, por todo o apoio prestado, pela excelente orientação científica, pela disponibilidade, paciência, incentivo e amizade demonstrados ao longo do desenvolvimento deste projeto.

Ao Professor Doutor Paulo Ribeiro, pela disponibilidade que sempre demonstrou em ajudar no que fosse necessário, pelos conselhos científicos e pela boa disposição.

À Doutora Quirina Ferreira pela ajuda disponibilizada para a realização das medidas de microscopia de força atômica.

Ao Sr. Faustino, ao Sr. Afonso e particularmente ao Sr. Juscelino, por toda a ajuda prestada e conhecimentos transmitidos.

Aos colegas de laboratório, especialmente a Crisolita Pires e a Analissa Duarte, por toda a ajuda, colaboração, apoio e amizade demonstrada durante a realização deste trabalho.

À minha família, especialmente aos meus pais (Mateus e Glória Assunção) e aos meus irmãos (Ariel, Arícia e Iolanda), por todo o apoio, força, amor e por terem sempre acreditado em mim.

À Katelene Lima, pela ajuda, amor, dedicação, paciência e apoio ao longo desta jornada.

A todos os meus amigos, pela sua presença amiga, encorajadora, pelos bons momentos passados e pelo excelente apoio moral.

Resumo:

O desenvolvimento de dispositivos de filmes finos orgânicos para a captação e conversão de energia solar em elétrica, baseados em materiais poliméricos fotoativos representam uma tecnologia promissora, capaz de proporcionar energia “limpa” a baixo custo e facilmente disponível. Neste projeto, foram produzidos e caracterizados dispositivos utilizando diferentes substratos, sobre os quais foram depositados filmes finos de óxido de grafeno (GO) pela técnica de derramamento e filmes com camadas alternadas de poli (cloreto de alilamina) (PAH) e GO, PAH/GO, pela técnica de camada por camada (LbL). Sobre os filmes de GO e de PAH/GO preparados sobre substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), foram depositados filmes de alumínio (Al), através das técnicas de pulverização catódica (*sputtering*) ou da evaporação térmica, obtendo-se dispositivos com uma arquitetura do tipo FTO/(PAH/GO)₂₀/Al. A caracterização das propriedades óticas dos filmes de GO e de PAH/GO foi efetuada recorrendo a técnicas de espectrofotometria de absorção: ultravioleta visível (UV-Vis), ultravioleta de vácuo (VUV) e de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As medidas de UV-Vis e VUV, dos filmes de PAH/GO mostraram um crescimento linear em função do número de bicamadas depositadas, permitindo assim, determinar a quantidade de GO adsorvida por unidade de área de cada bicamada ($10,7 \pm 0,1 \text{ mg.m}^{-2}$). Os estudos dos filmes de GO e de PAH/GO utilizando a espectroscopia de VUV, permitiram determinar as posições das bandas que compõem os respetivos espectros e assim como fazer a atribuição de transições eletrônicas para as bandas de absorção observadas. A caracterização das propriedades morfológicas foi realizada através das microscopias ótica (MO), eletrônica de varrimento (SEM) e de força atômica (AFM). Através da MO e de SEM, foi possível concluir que os filmes de (PAH/GO)₂₀ não são completamente uniformes. As imagens de SEM permitiram determinar a espessura dos filmes de PAH/GO ($210 \pm 20 \text{ nm}$) e portanto, estimar a espessura por bicamada ($10,5 \pm 0,7 \text{ nm}$). Através das medidas de AFM confirmou-se que os filmes de PAH/GO apresentam a formação de fibras de GO e que o GO é adsorvido por completo em cima do PAH. As propriedades elétricas dos filmes produzidos foram caracterizadas por espectroscopia de impedância, que permitiram concluir que os filmes de GO são mais condutores, que os de PAH/GO, e pelas medidas de curvas características I(V) que mostraram que os dispositivos produzidos evidenciam comportamento típico de um semicondutor (díodo zener). Os resultados obtidos mostraram também uma ligeira mudança na condução, em presença de luz visível, mas estas diferenças podem ser explicadas também pela presença de oxigénio e humidade.

Palavras-chave: Células Solares Orgânicas, Filmes Finos, Camada por Camada, Óxido de Grafeno, PAH e Ultravioleta de Vácuo

Abstract:

The development of organic thin film devices to capture and convert solar energy into electrical energy, based on photoactive polymer materials represent a promising technology capable of providing clean energy at low cost and easily available. In this study, devices have been produced using different substrates, on which were deposited thin films of graphene oxide (GO) as cast and films with alternating layers of poly (allylamine hydrochloride) (PAH) and GO produced by the layer by layer (LbL) technique. To finalize the devices, electrodes of aluminium (Al films), were deposited by sputtering or by thermal evaporation, above the PAH/GO LbL films and GO cast films prepared on fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates. The characterization of the optical properties of PAH/GO LbL films and GO cast films, was performed using UV-Vis spectroscopy, vacuum ultraviolet spectroscopy (VUV) and infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR). The UV-Vis and VUV spectroscopy measurements of PAH/GO films showed a linear increase in absorbance with the increase of the number of deposited bilayers, allowing the determination of the amount of GO adsorbed per units of area of each bilayer ($10,7 \pm 0,1 \text{ mg.m}^{-2}$). Studies of GO and PAH/GO films using VUV spectroscopy, allowed the determination of the positions of bands as well as the assignment of the electronic transitions for each of the observed absorption bands. The morphological characterization of the films was performed through optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Based on the OM and SEM images it was possible to conclude that the films of (PAH/GO)₂₀ are not completely uniform. From the SEM images was possible to estimate the thickness of PAH/GO films ($210 \pm 20 \text{ nm}$) and therefore, estimate the bilayer thickness ($10,5 \pm 0,7 \text{ nm}$). Through the AFM measurements it was also confirmed that PAH/GO films show the formation of GO and/or PAH/GO fibers and that GO is completely adsorbed on the top of PAH. The electric properties of the produced films were characterized by impedance spectroscopy, which allowed to conclude that the produced devices evidence a typical semiconductor behaviour. The results also showed a slight change in conduction, in the presence of visible light, and these differences can also be explained by the presence of oxygen and humidity.

Keywords: Organic Solar Cell's, Thin Films, Layer-by-Layer, Graphene Oxide, PAH and Vacuum Ultraviolet

Índice:

Capítulo 1: Introdução.....	1
Capítulo 2: Revisão bibliográfica.....	3
2.1 Células solares orgânicas	3
2.1.1 Estrutura das células solares orgânicas.....	7
2.1.2 Funcionamento das células solares orgânicas.....	8
2.2 Polímeros conjugados	9
2.2.1 Polieletrólitos conjugados	11
2.3 Óxido de grafeno	12
Capítulo 3: Materiais e métodos experimentais.....	17
3.1 Materiais	17
3.2 Métodos de preparação dos filmes finos.....	19
Capítulo 4: Crescimento de filmes PAH/GO	39
4.1 Caracterização do GO	39
4.2 Caracterização de filmes de PAH/GO	43
4.2.1 Espectroscopia de ultravioleta visível.....	43
4.2.2 Espectroscopia de ultravioleta de vácuo	46
4.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	50
Capítulo 5: Caracterização morfológica dos filmes.....	55
5.1 Microscopia ótica.....	55
5.2 Microscopia eletrônica de varrimento.....	58
5.3 Microscopia de força atômica	62
5.4 Caracterização morfológica dos filmes: Conclusões	70
Capítulo 6: Medidas elétricas	73
6.1 Espectroscopia de impedância	73
6.2 Curva característica corrente vs tensão	75
6.3 Medidas elétricas: Conclusões.....	77
Capítulo 7: Conclusões e Perspetivas futuras	79
7.1 Conclusões.....	79
7.2 Perspetivas futuras	81
7.3 Trabalhos no âmbito da Tese	82
Referências bibliográficas:	83
Anexos I:.....	89
Anexos II:.....	95

Índice de figuras:

Figura 2.1 – Dados da NREL relativos a eficiência (%) das células solares em 2016 ¹⁵ .	6
Figura 2.2 – Representação esquemática de uma célula solar orgânica (Adaptado da referência 4).	8
Figura 2.3 – Esquema do processo de conversão da radiação solar em eletricidade por uma CSO: 1 – geração do excitão (pares elétron – lacuna), 2 – dissociação dos excitões, 3 – difusão dos elétrons e lacunas em direção aos eletródos, 4 – transporte das cargas para os respectivos eletródos. Elétrons para o cátodo e buracos para o ânodo.	9
Figura 2.4 – Representação da cadeia dos polímeros conjugados: (a) PPV e (b) PA.	10
Figura 2.5 – Os vários modelos da estrutura química do óxido de grafeno, apresentados por diferentes investigadores ² .	14
Figura 2.6 – Esquema ilustrativo da sequência da formação de uma bicamada de um filme fino preparado pela técnica de LbL (Adaptado da referência 43).	16
Figura 3.1 – Representação da estrutura molecular do Óxido de Grafeno ⁴⁵ .	17
Figura 3.2 – (a) Representação esquemática da estrutura molecular do PAH ⁴⁶ ; (b) Espetro de absorvância de ultravioleta visível de uma solução aquosa de PAH, com concentração de 10^{-2} M.	18
Figura 3.3 – Deposição de filmes finos pela técnica de LbL: 1 – Imersão do substrato hidrofílicizado na solução aquosa de PAH. 2 – Adsorção do polímero PAH no substrato durante 60 s. 3 – Camada de PAH lavada em solução de lavagem. 4 – Substrato com camada de PAH. 5 – Imersão da camada de PAH na solução polianiónica de GO. 6 – Adsorção de GO na camada de PAH durante 60 s. 7 – Lavagem da bicamada. 8 – Secagem da camada de GO com azoto. Esta sequência permite obter uma bicamada de (PAH/GO) ₁ e a sua repetição poderá fazer-se até se obter o número desejado de bicamadas.	20
Figura 3.4 – (a) Representação esquemática da pulverização catódica assistida por cátodo magnetrão, a nível atômico. (b) Esquema de um sistema de vácuo para a formação de uma descarga DC luminescente.	22
Figura 3.5 – (a) Fotografia do sistema de vácuo utilizado para deposição de Al por pulverização catódica; (b) esquema do mesmo sistema de vácuo.	23
Figura 3.6 – Esquema representativo das várias etapas utilizadas no desenvolvimento de uma CSO, utilizando a técnica de LbL. 1 – Substrato + FTO (ânodo); 2 – Remoção de uma parcela de FTO; 3 – Deposição da camada catiónica (PAH); 4 – Adsorção da camada aniónica(GO); 5 – Deposição do alumínio (cátodo), por pulverização catódica ou evaporação térmica; 6 – Remoção de uma parcela do filme de PAH/GO; 7 – Esquema da ligação eléctrica para determinação das curvas características I(V) e 8 – Dispositivo produzido com a estrutura FTO/(PAH/GO) ₂₀ /Al .	27
Figura 3.7 – Representação esquemática de um circuito com uma resistência em paralelo com um condensador, alimentados por uma fonte AC e tensão do tipo V(t).	29

Figura 3.8 – Representação esquemática das ligações para a obtenção das curvas características I(V).	30
Figura 3.9 – Esquema ilustrativo de um espectrofotometro de UV-Vis de duplo feixe.	32
Figura 3.10 – Representação esquemática da linha de feixe ultravioleta UV1 do acelerador sincrotrão ASTRID, do <i>Institute For Storage Ring Facilities</i> , da Universidade de Aarhus, na Dinamarca.	33
Figura 3.11 – Imagem ilustrativa da interação entre o feixe primário (azul) com os átomos da amostra, resultando em diversos fenômenos.	35
Figura 3.12 – (a) Imagem SEM da secção transversal de um dispositivo com a estrutura FTO/(PAH/GO) ₂₀ /Al. O marco a vermelho representa a espessura medida (observada); (b) Geometria presente no cálculo da espessura dos filmes finos através das imagens SEM (d_{SEM}) da secção transversal.	36
Figura 3.13 – Representação esquemática dos princípios de um microscópio de força atômica (Adaptado da referência 52).	38
Figura 4.1 – Espectro de absorção de uma solução aquosa de GO (3×10^{-6} M), obtida através de espectroscopia de UV-Vis. As linhas a verde correspondem às componentes gaussianas do ajuste efetuado e a linha a vermelho é o acumulativo deste ajuste.	40
Figura 4.2 – Ilustração dos espectros de absorção de soluções aquosas de GO com concentrações de 3×10^{-6} M, 9×10^{-6} M e 1×10^{-2} M, utilizando espectroscopia de UV-Vis. <i>Inset</i> Gráfico das absorvâncias de diferentes comprimentos de onda em função da concentração das soluções aquosas do GO.	41
Figura 4.3 – Espectro de absorção VUV de um filme <i>cast</i> de GO puro, depositado sobre um substrato de CaF ₂ . Com o ajuste gaussiano foi possível determinar as bandas e as FWHM que forma o espectro do GO. A vermelho o acumulativo dos ajustes efetuados.	42
Figura 4.4 – Espectro de absorção do filme de (PAH/GO) ₂₀ utilizando espectroscopia de UV-Vis. As linhas a verde correspondem as componentes gaussianas dos ajustes efetuados, revelando uma banda de máxima absorção nos 227,3 nm e uma banda de menor intensidade nos 307,2 nm.	44
Figura 4.5 – Espectros de absorção UV-Vis para as diferentes bicamadas de um filme LbL de PAH/GO, preparado a partir de soluções aquosas de PAH e GO com concentrações de 10^{-2} M. <i>Inset</i> : Relação entre a absorvância nas bandas a 227 nm e a 307 nm em função do número de bicamadas, n.	45
Figura 4.6 – Espectro UV-Vis de um filme (PAH/GO) ₂₀ antes e depois de ser irradiado, nos 254 nm, durante 13 horas.	46
Figura 4.7 – Espectro de absorção VUV de um filme de (PAH/GO) ₁₀ depositado sobre um substrato de CaF ₂ . O espectro completo do (PAH/GO) ₁₀ encontra-se ilustrado em (a), com os picos característicos entre os 125 – 175 nm, 185 – 205 nm e entre os 210 – 340 nm ilustrados em (b), (c) e (d), respetivamente. O ajuste das componentes gaussianas encontra-se representado a verde e a vermelho o acumulativo do ajuste efetuado.	47
Figura 4.8 – (a) Espectros de absorção VUV para diferentes bicamadas de um filme LbL de PAH/GO depositado sobre substrato de CaF ₂ , até um máximo de 10 bicamadas. <i>Inset</i> : Absorvância nas bandas a 128 nm, 224 nm e 304 nm em função do número de bicamadas, N. (b) Absorvância em função do	

número de bicamadas para as bandas a 224 nm e a 227 nm, obtidos por espectroscopia de VUV e UV-Vis respectivamente.49

Figura 4.9 – Espectros de absorção VUV do filme LbL de (PAH/GO)₁₀ antes de ser irradiado (linha a vermelho) e depois de ser submetido a irradiação UV no comprimento de onda fixo de 140 nm, durante 13 horas (linha a azul).50

Figura 4.10 – (a) Espectros FTIR do crescimento de um filme de PAH/GO depositado sobre substrato de CaF₂, com as medidas a serem efetuadas na 4^a, 6^a, 8^a e 10^a bicamada. (b) Espectro FTIR do (PAH/GO)₁₀, com algumas das bandas representadas.52

Figura 5.1 – Imagens de MO, com diferentes ampliações, do substrato de FTO (1a–1c) e de filmes depositados por derramamento de GO puro (2a – 2c) e de GO com concentração de 10⁻² M (3a–3c), preparados sobre substratos de FTO. As barras de escala a vermelho nas imagens correspondem à 100 µm (a), 20 µm (b) e 10 µm (c).56

Figura 5.2 – Imagens de MO, com diferentes ampliações, da superfície de amostras de filmes LbL de PAH/GO, com 1 bicamada (1a–1c), 2 bicamadas (2a–2c) e 20 bicamadas (3a–3c) depositados sobre FTO. As barras de escala a vermelho nas imagens correspondem à 100 µm (a), 20 µm (b) e 10 µm (c).57

Figura 5.3 – Imagens MO de filmes de alumínio depositados por *sputtering* (1a, 1b, e 1c), e através da evaporação térmica (2a, 2b, e 2c) sobre (PAH/GO)₂₀, com diferentes ampliações. As barras de escala a vermelho nas imagens correspondem à 100 (a), 20 (b) e 10 µm (c).58

Figura 5.4 – Imagens SEM da superfície do filme do FTO, com ampliações de 20000× (a) e 75000× (b). Imagens SEM da superfície de um filme LbL de (PAH/GO)₂₀ depositado sobre FTO, com ampliação de 20000× (c) e 75000× (d).59

Figura 5.5 – Imagens de SEM de superfícies de amostras de filmes de alumínio, depositados sobre FTO/(PAH/GO)₂₀, através das técnicas de evaporação térmica (a) e (b) e *sputtering*: (c) e (d) parâmetros A, (e) e (f) parâmetros B.60

Figura 5.6 – Imagens da secção transversal do FTO (a), dos dispositivos desenvolvidos com a configuração FTO/(PAH/GO)₂₀/Al: (b) Al depositado por evaporação térmica e (c) Al depositado por *sputtering* utilizando os parâmetros B.61

Figura 5.7 – Imagens de topografia (a) e fase (b) (2×2 µm²) do filme LbL com uma camada de PAH. Imagens de topografia (c) e fase (d) (1×1 µm²) do filme LbL de PAH. (e) e (f) Perfil 1 e 2 dos varrimentos efetuados nas regiões indicadas pelas linhas a azul em (a).63

Figura 5.8 – Imagens de topografia (a) e fase (b) com 2×2 µm², de um filme LbL de GO com uma. Imagens de topografia (c) e fase (d) com 1×1 µm², da mesma amostra de GO. Imagens de topografia (e) e fase (f) com 0,5×0,5 µm², do filme de GO. (g) e (h) Perfil da extensão dos varrimentos medidos na região indicada pelas linhas a azul, representadas em (a).64

Figura 5.9 – Imagens de topografia (a) e fase (b) de 2×2 µm² do filme de (PAH/GO)₂; (e) e (f) Perfil da extensão do varrimento medido nas regiões indicadas pelas linhas em diagonal em (c) e (d) respetivamente.65

Figura 5.10 – Imagens de topografia (a) e fase ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) da superfície de $(\text{PAH/GO})_2$; (e) e (f) Perfil da extensão do varrimento medido nas regiões indicadas pelas linhas em diagonal em (c) e (d) respectivamente.....66

Figura 5.11 – Imagens de topografia (a) e fase (b) da superfície de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ do filme LbL de $(\text{PAHGO})_{20}$, com tempo de adsorção de 1 minuto. Imagens de topografia (c) e fase (d) da superfície de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ do mesmo filme. (e) Perfil do varrimento efetuado em (c).....67

Figura 5.12 – Imagens de topografia (a) e fase (b) da superfície de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ do filme LbL de $(\text{PAHGO})_{20}$, com tempo de adsorção de 3 minutos. Imagens de topografia (c) e fase (d) da superfície de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ do mesmo filme. (e) e (f) Perfil dos varrimentos efetuados em (a) e (c), respectivamente.....68

Figura 5.13 – Representação gráfica das R_{rms} em função da raiz quadrada das áreas dos filmes de $(\text{GO})_1$ e de $(\text{PAH/GO})_2$ analisados.70

Figura 6.1 – Representação das medidas da resistência (a), capacitância (b), componente real (c) e imaginário (d) da impedância e do fator de dissipação (e) em função da frequência, obtidas para um filme preparado pela técnica de derramamento (0,6 mL) de uma solução aquosa de GO (10^{-2} M) e para um filme de $(\text{PAH/GO})_{20}$ preparados sobre substratos de vidro com FTO.74

Figura 6.2 – Representação gráfica das curvas características $I(V)$ do dispositivo FTO/GO/Al (a) e do dispositivo com a estrutura FTO/ $(\text{PAH}(\text{GO})_{20})/\text{Al}$ (b). No *inset*: mesmos resultados apresentados em (b), agora com mudança de escala e passagem da corrente negativa a positiva.....76

Índice de tabelas:

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados nas deposições dos filmes de alumínio.	24
Tabela 4.1 – Posição das bandas, largura a meia altura e respectivas designações dos tipos de transições electrónicas do GO.	40
Tabela 4.2 – Comprimentos de onda e respetivos coeficientes de absorção, das soluções de GO com diferentes concentrações.	41
Tabela 4.3 – Posição das bandas de absorção, larguras a meia altura e respectivas atribuições das transições eletrónicas ocorridas do espectro VUV do filme de GO puro.	43
Tabela 4.4 – Posição das bandas do (PAH/GO) ₂₀ , com as respetivas FWHM, os desvios nos comprimentos de onda ocorridos, bem como as origens destes desvios.	44
Tabela 4.5 – Posição dos picos do espectro do filme LbL de (PAH/GO) ₁₀ , ilustrado na figura 4.7, com as respetivas larguras a meia altura e tipos de transições eletrónicas ocorridas.	48
Tabela 4.6 – Posição das bandas apresentadas no espectro FTIR de (PAH/GO) ₁₀ , produzido pela técnica de LbL sobre substratos de CaF ₂ , e as respectivas designações dos modos de vibração ocorridos.	53
Tabela 5.1 – Tamanhos dos agregados e espessuras dos filmes finos que constituem os dispositivos.	62
Tabela 5.2 – Resumo dos valores da rugosidade quadrática média, da rugosidade XXX, da área superficial e das dimensões das fibras e aglomerados, observados nos filmes finos caracterizados morfologicamente, neste projeto através de AFM.	69

Lista de Abreviaturas e Siglas:

- AFM** – Microscopia de Força Atômica (“*Atomic Force Microscopy*”)
- ASTRID** – *Aarhus Storage Ring Denmark*
- CEFITEC** – Centro de Física e Investigação Tecnológica
- CSO** – Células solares orgânicas
- EI** – Espectroscopia de impedância
- FTIR** – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (“*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”)
- FTO** – Óxido de Estanho dopado com Flúor
- FWHM** – Largura a meia altura (“*Full Width at Half Maximum*”)
- GO** – Óxido de grafeno (“*Graphene Oxide*”)
- HOMO** – Orbital molecular ocupada de maior energia (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”)
- ITO** – Óxido de Índio dopado com Estanho
- LbL** – Camada por camada (“*Layer by Layer*”)
- LED** – Diodos emissores de luz (“*Light emitting diodes*”)
- LUMO** – Orbital molecular desocupada de menor energia (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”)
- MO** – Microscopia ótica
- OLED** – Diodos emissores de luz orgânicos (“*Organic light emitting diodes*”)
- PA** – Poliacetileno
- PAH** – Poli-(cloreto de alilamina)
- PAH/GO** – Filmes LbL de PAH e GO
- PPV** – Poli-(p-fenileno vinileno)
- Ra** – Rugosidade média
- RC** – Resistência-Condensador
- RL** – Resistência-Bobina
- RGO** – GO reduzido
- Rrms** – Rugosidade quadrática média
- RS** – Radiação sincrotrão
- SEM** – Microscopia eletrônica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy*)
- STM** – Microscópio de efeito de Túnel (*Scanning Tunneling Microscope*)
- TT** – Tratamento térmico
- UV-Vis** – Ultravioleta-Visível
- VUV** – Ultravioleta de Vácuo (*Vacuum Ultraviolet*)

Lista de Símbolos:

A – Absorvância

b – Caminho ótico

C – Concentração

I – Intensidade de luz transmitida

I₀ – Intensidade luz incidente

I(V) – Corrente em função da Tensão

n – Número de bicamadas

n- π^* – Transição eletrônica de uma orbital n para uma orbital π^*

n- σ^* – Transição eletrônica de uma orbital n para uma orbital σ^*

T – Transmitância

Γ – Quantidade de material adsorvido por unidade de área por bicamada

ϵ – Coeficiente de extinção molar

ϵ_{200} – Coeficiente de extinção molar no comprimento de onda de 200 nm

ϵ_{229} – Coeficiente de extinção molar no comprimento de onda de 229 nm

ϵ_{306} – Coeficiente de extinção molar no comprimento de onda de 306 nm

ϵ_{400} – Coeficiente de extinção molar no comprimento de onda de 400 nm

ϵ_{600} – Coeficiente de extinção molar no comprimento de onda de 600 nm

λ – Comprimento de onda

π - π^* – Transição eletrônica de uma orbital π para uma orbital π^*



Introdução

Desde o século XIX, a humanidade tem dependido principalmente dos combustíveis fósseis para as suas necessidades de energia. No entanto, com a crescente preocupação e sensibilização em torno dos problemas ambientais causados pelo aumento dos gases de efeito de estufa e de outros poluentes responsáveis pelo aquecimento global, aliada à possibilidade de esgotamento dos combustíveis fósseis, a procura de fontes de energias mais “amigas” do ambiente e sustentáveis tem aumentado^{1,2}.

Assim, têm sido registados esforços globais para encontrar fontes de energias alternativas aos combustíveis fósseis. Em 2006, os EUA anunciaram a "Iniciativa de Energia Avançada", onde traçaram como meta a redução das importações de petróleo do Médio-Oriente em 75% até o ano de 2025 através do desenvolvimento de novas fontes de energia e renováveis. A União Europeia (UE) aprovou um plano (*SET-Plan*) onde fixou o objetivo de reduzir as emissões de gases de efeito de estufa da UE em pelo menos 20% até 2020 em relação aos níveis de emissões em 1990. Recentemente, o governo coreano estabeleceu "O 2º Plano Nacional de Tecnologia para o Desenvolvimento Energético". Com este plano, a Coreia do Sul tem como objetivo desenvolver novas tecnologias de energias renováveis e melhorar a eficiência energética através do aumento de investimentos na investigação e no desenvolvimento de energias renováveis até 2020. Além disso, Japão, China e Canadá também estabeleceram agendas nacionais para o desenvolvimento de novas tecnologias de energia renovável para reduzir a sua dependência dos combustíveis fósseis e fomentar o desenvolvimento estratégico de indústrias de crescimento verde³.

O desafio para se obter fontes de energia renováveis e de baixo custo, levou a comunidade científica a desenvolver entre outras alternativas, células fotovoltaicas eficientes^{2,4}. Atualmente, os sistemas de conversão da energia solar mais utilizados são as células solares inorgânicas, nomeadamente as de silício que dominam 85% do mercado da indústria de células fotovoltaicas⁵. Devido aos elevados custos de produção das células de silício, os investigadores nos últimos anos têm-se concentrado em pesquisas e desenvolvimento de alternativas e melhorias nesta área^{5,6}.

O desenvolvimento de células solares orgânicas (CSO) que tem por base materiais orgânicos, pequenas moléculas ou polímeros é uma nova tecnologia que dentro de um período a médio-longo prazo, pode produzir energia limpa a um custo mais razoável. Dado que as células

solares poliméricas são leves e capazes de se tornarem flexíveis abre-se uma gama de novas aplicações. Além disso, CSO de grandes dimensões (área) podem ser fabricadas de forma fácil e barata através do emprego de técnicas de baixo custo, como por exemplo, serigrafia, *slot-die coating*, revestimento por pulverização, entre outros^{5,7}.

As CSO surgiram, portanto como uma alternativa promissora à tecnologia fotovoltaica, devido ao potencial de produção rentável de dispositivos flexíveis de grande superfície, utilizando técnicas de processamento de solução, com baixo impacto ambiental e versatilidade no *design* de dispositivos orgânicos⁸. Para a produção de filmes finos de polímeros, para a aplicação nas CSO, são utilizadas várias técnicas. Entre elas a técnica de camada por camada (*Layer by Layer*) que reúne várias vantagens, nomeadamente a não produção de substâncias poluentes e também o facto de não precisar de equipamentos muito sofisticados, apresenta-se como uma técnica importante neste tipo de aplicações, especialmente quando se quer produzir energia limpa e com baixo custo associado.

Com este projeto pretende-se desenvolver e caracterizar dispositivos orgânicos de filmes finos de óxido de grafeno pela técnica de camada por camada para captação de energia solar, tendo como base os conhecimentos adquiridos nas últimas duas décadas no âmbito de polímeros orgânicos condutores, e derivados de grafeno, pelo grupo de investigação onde este trabalho foi desenvolvido.

A presente dissertação encontra-se dividida em sete capítulos. O capítulo 2 faz uma breve revisão bibliográfica sobre as células solares orgânicas, polímeros e polieletrólitos conjugados, óxido de grafeno e filmes produzidos pela técnica de camada por camada. No capítulo 3 encontram-se descritos os materiais utilizados neste projeto, assim como os métodos de deposição dos filmes finos orgânicos de PAH e GO e dos filmes metálicos de alumínio. Além disso são descritas as técnicas utilizadas na caracterização dos dispositivos desenvolvidos bem como todo o procedimento experimental. A descrição do crescimento de filmes de PAH/GO é apresentada no capítulo 4. Neste capítulo é feita a caracterização dos filmes de GO e dos filmes de PAH/GO através de técnicas de espectrofotometria de absorção: ultravioleta-visível (UV-Vis), ultravioleta de vácuo (VUV) e de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR). O capítulo 5 aborda a caracterização morfológica da superfície dos diversos filmes produzidos por técnicas de microscopia ótica (MO), de varrimento eletrónico (SEM) e de força atómica (AFM). No capítulo 6 são apresentadas as medidas elétricas dos filmes produzidos, obtidas através das técnicas de espectroscopia de impedância (EI) e curva característica IV. Para terminar no capítulo sete são apresentadas as principais conclusões retiradas do trabalho efetuado, assim como as perspetivas futuras.



Revisão bibliográfica

Neste capítulo é efetuada uma breve descrição sobre células solares orgânicas, bem como de polímeros e polieletrólitos conjugados. Ainda é feita uma descrição do óxido de grafeno e da técnica de deposição de filmes finos de camada por camada.

2.1. Células solares orgânicas

A energia solar tem sido considerada a alternativa ideal aos combustíveis fósseis, pois além de não produzir gases de efeito de estufa e outros poluentes, é uma fonte “inesgotável” de energia¹. Um sistema de produção de energia fotovoltaica é um sistema de conversão da radiação solar em energia elétrica através da utilização de células fotovoltaicas ou solares¹. O efeito fotovoltaico, observado pela primeira vez por Becquerel (1839), consiste na geração de corrente e tensão elétrica, a partir de fótons absorvidos por materiais que libertam eletrões, que posteriormente são capturados, resultando assim numa corrente elétrica utilizada na produção de eletricidade.

Nos últimos anos, a investigação sobre células fotovoltaicas orgânicas ganhou ímpeto com o crescente interesse da comunidade científica na exploração da radiação solar, com o intuito de convertê-la numa fonte de energia relativamente barata, renovável e comercialmente viável⁹. Neste sentido, ultimamente têm sido feito progressos relativamente significativos no campo da energia fotovoltaica utilizando materiais orgânicos. As células solares convencionais construídas a partir de materiais inorgânicos tais como o silício, apesar de apresentarem uma eficiência elevada, requerem materiais de custo elevado, além de técnicas de processamento que despendem bastante energia¹⁰. Assim, tem havido uma crescente investigação sobre materiais orgânicos semicondutores devido às suas características singulares, nomeadamente o baixo custo, flexibilidade, leveza, semi-transparência e ainda fácil processamento^{7,10,11}. O uso de polímeros conjugados tem-se revelado como uma excelente alternativa às células fotovoltaicas tradicionais de silício uma vez que possuem uma taxa de absorção bastante elevada no visível, além de poderem ser depositados sobre substratos flexíveis de grande superfície, utilizando técnicas de *wet-processing*, como o revestimento por pulverização, revestimento por centrifugação (*spin coating*), impressão *roll-to-roll* ou camada por camada (*Layer by Layer*)^{7,10,12}.

O tema da obtenção de energia a partir de células solares de polímeros têm sido objeto de várias revisões e livros¹⁰. As definições, por serem bastante amplas, abrangiam todos os tipos de células solares de polímeros: células solares de polímero-fulereno, células solares de pequenas moléculas e células solares híbridas¹⁰. A grande maioria de células solares de polímeros baseiam-se numa matriz composta por um doador de elétrons polimérico e um aceitador de elétrons derivado de fulereno. Estes últimos por apresentarem fraca absorção na região do visível, atualmente têm sido substituídos por aceptadores não fulerenos que podem apresentar forte e ampla absorção na referida região via *design* molecular. De acordo com Wang *et al.* (2015)¹² na construção de CSO com aceptadores não fulerenos na camada ativa (doador-aceitador) são possíveis quatro combinações diferentes: polímero doador/polímero aceitador, polímero doador/pequena molécula aceitador, pequena molécula doador/polímero aceitador e pequena molécula doador/pequena molécula aceitador¹².

As células solares de polímero-fulereno com base em materiais compósitos de um polímero conjugado doador de elétrons e um fulereno aceitador de elétrons provaram, na altura, serem as mais bem-sucedidas de todas e provavelmente aquelas com maior viabilidade comercial. Desde o primeiro estudo efetuado sobre transferência de carga fotoinduzida de um polímero conjugado a um fulereno (C₆₀) em 1992 por Sariciftci e colaboradores, o campo das células solares polímero-fulereno sofreu uma grande evolução. Yu *et al.* em 1995 demonstraram um método bem-sucedido para dissociar excitações e produzir portadores de carga livres em semicondutores orgânicos¹³. Para a camada fotoactiva os autores utilizaram uma mistura de 2-metoxi-5- (2-etilhexiloxi) - polifenilenevinileno (MEH-PPV) como o doador de elétrons e um derivado de fulereno solúvel [6,6] -fenil C₆₁ metil-éster do ácido butírico (PCBM) como o aceitador de elétrons obtendo uma eficiência energética estimada em cerca de 1%, o que, na altura, foi um grande avanço¹⁰.

Embora o desempenho de células solares de polímeros tenha aumentando de forma constante com uma eficiência de conversão de energia superior a 6% (em 2010), melhorias na eficiência continuam a ser necessárias para uma comercialização em grande escala. Além da eficiência de conversão de energia, o processamento e a estabilidade são outros aspetos importantes para o sucesso das células solares orgânicas e de polímeros¹⁰. Durante a última década foram alcançados progressos significativos relativamente à eficiência das CSO. Os esforços direcionados ao nível do *design* molecular, síntese e caracterização de novos materiais, controlo de morfologia, e desenvolvimento de novas arquiteturas dos dispositivos conduziram a uma eficiência de ~12% em laboratório^{11,14}. Atualmente, segundo dados da NREL (*National Renewable Energy Laboratory*), a eficiência energética das CSO atinge valores em torno dos 11,5% (Figura 2.1)¹⁵. Estes resultados representam uma grande melhoria em relação aos

registados em 2010, estando principalmente relacionados com a otimização contínua de todo o processo.

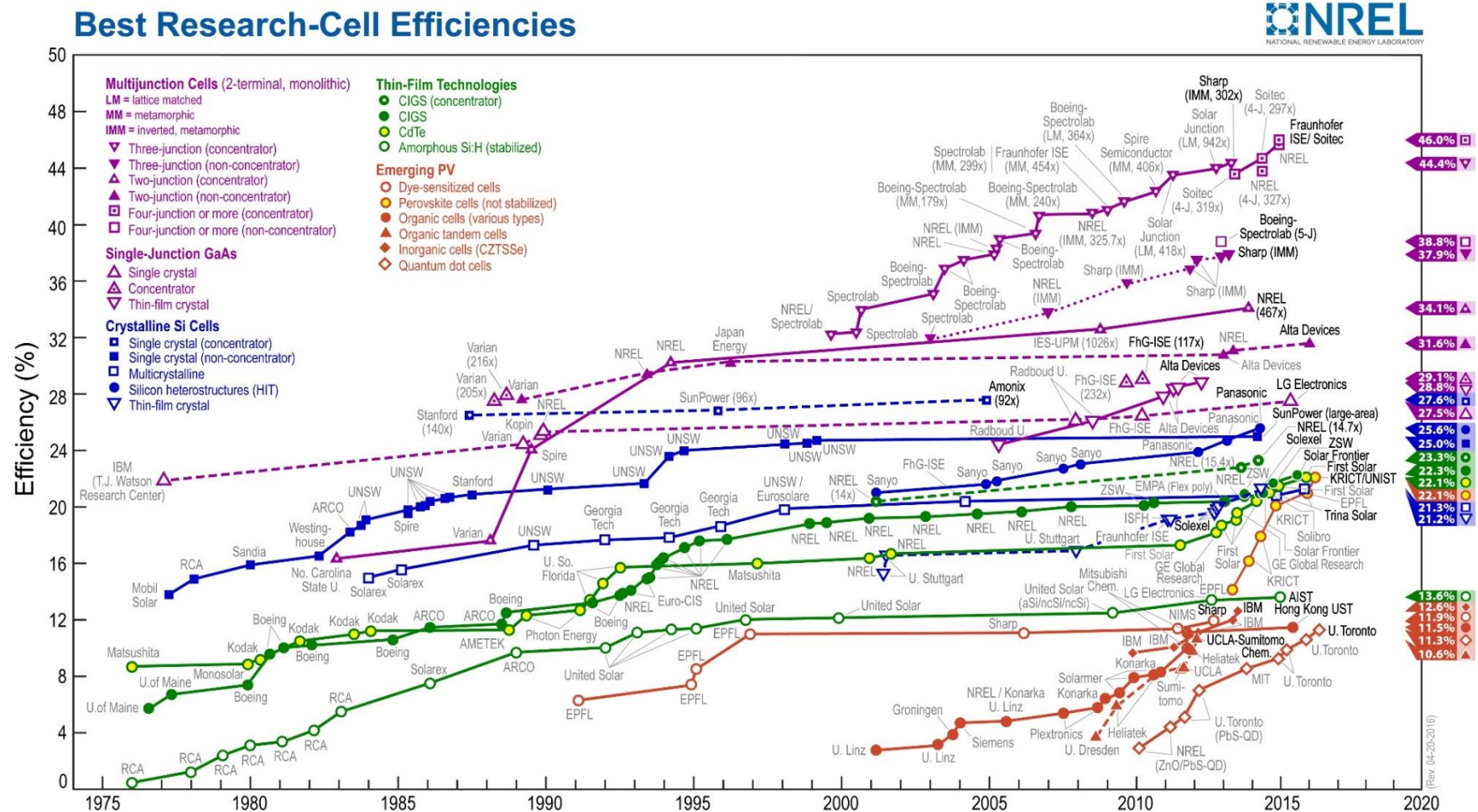


Figura 2.1 – Dados da NREL relativos a eficiência (%) das células solares em 2016¹⁵.

2.1.1. Estrutura das células solares orgânicas

As células solares de filmes finos baseadas em materiais poliméricos fotoativos representam uma tecnologia promissora, capaz de proporcionar energia a baixo custo e facilmente disponível. Nos últimos anos, um grande número de investigadores e empresas têm desenvolvido extensa investigação com o objetivo de desenvolver células solares eficientes, duradouras e de baixo custo. A otimização das células solares orgânicas abrange o desenvolvimento de novas abordagens tanto na conceção dos materiais ativos como na arquitetura dos dispositivos. A literatura sobre as CSO abrange em grande parte os componentes ativos da célula, principalmente o doador de eletrões, e em menor escala, o aceitador de eletrões. O objetivo é a preparação de materiais de ampla absorção, com níveis de energia ideais, mobilidade de portadores de carga elevada, morfologia controlada e elevada estabilidade¹⁶.

A arquitetura destes dispositivos compreende geralmente materiais de amortecimento (*buffers*) interpostos entre a camada ativa e um ou ambos os elétrodo. Estes *buffers* são usados para melhorar a seletividade do elétrodo, ajustar a função de trabalho do elétrodo, tornar mais óhmico a camada ativa ou a interface dos elétrodo e ainda atuar como separador óptico¹⁶.

Os elétrodo do dispositivo fotovoltaico asseguram a recolha de portadores de carga fotogerados e a diferença das suas funções de trabalho fornece a força de condução para a transferência dos portadores, através da geração de uma diferença de potencial. O cátodo é geralmente um metal (alumínio, cálcio, bário, prata, etc.) ou um par de metais (Ca/Al, Mg/Al, etc.) com uma função de trabalho baixa. Em contrapartida, para o ânodo utiliza-se um material com uma função de trabalho elevada¹⁶. O óxido de estanho dopado com índio (ITO) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) são comumente utilizados como elétrodo transparentes em dispositivos optoelectrónicos, funcionando como ânodo de células solares convencionais ou como elétrodo de recolha de eletrões em células invertidas^{16,17}.

A estrutura que geralmente é utilizada para as CSO é semelhante à dos díodos orgânicos emissores de luz, OLEDs. Os dispositivos são produzidos em forma de “sanduíche”, onde são utilizados substratos com elétrodo condutores transparentes (por exemplo, vidro ou plástico (PET) coberto com ITO). Os elétrodo de ITO são transparentes e condutores, mas devido ao seu custo elevado, cada vez mais têm sido procuradas alternativas para a sua substituição. Uma alternativa que tem sido considerada viável são os elétrodo de nanotubos de carbono por serem capazes de funcionar potencialmente como elétrodo, podendo portanto substituir o ITO. Estudos referenciados na literatura mostram que, o revestimento do substrato condutor transparente, por poli- (etileno-dioxithiofeno) dopado com ácido poliestirenosulfónico (PEDOT:PSS), melhora a qualidade da superfície do elétrodo de ITO, além de facilitar a transferência da lacuna (injeção/extração). Além disso, a função de trabalho deste elétrodo pode ser alterada por meio de reações redox da camada de PEDOT. As camadas ativas são produzidas utilizando técnicas de deposição através de soluções ou

em vácuo. Por fim, o elétrodo do topo do dispositivo é obtido por exemplo através de evaporação térmica. Um exemplo da estrutura de uma CSO encontra-se ilustrada na figura 2.2⁴.

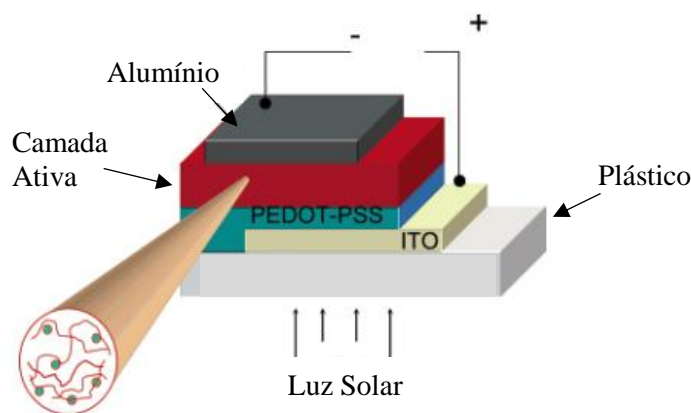


Figura 2.2 – Representação esquemática de uma célula solar orgânica (Adaptado da referência 4).

2.1.2. Funcionamento das células solares orgânicas

O processo de conversão da radiação solar em eletricidade por uma CSO, inicia-se com a absorção de um fóton na camada ativa que conduz à formação de um estado excitado, ou seja, ocorre a formação de um par elétron-lacuna (excitão), seguido da propagação do excitão para a interface doador – aceitador, região onde vai ocorrer a dissociação do mesmo. Assim, ocorre uma separação e transporte de carga dentro do semiconductor orgânico para os respectivos elétrodos, elétrons para o cátodo e buracos para o ânodo (Figura 2.3)^{4,8,18}. Contudo, para uma eficiente recolha de carga, o ânodo e o cátodo devem possuir funções de trabalho que correspondem às da orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO – *Highest occupied molecular orbital*) do doador e às da orbital molecular desocupada de menor energia (LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital*) do aceitador, respetivamente⁸. Para criar o efeito fotovoltaico o excitão deve alcançar a interface doador-aceitador, de modo a conseguir transferir um elétron livre ao material aceitador. Devido ao facto do alcance de difusão do excitão, na maioria dos materiais orgânicos, estar limitado tipicamente a ~3–10 nm, o que é bastante menor que a espessura necessária (50–250 nm) para uma absorção ótica eficaz, é necessário que os excitões sejam gerados numa matriz de materiais doadores – aceptadores, dentro da camada fotoactiva, para a obtenção de uma CSO eficiente¹⁰.

Como referido anteriormente, a diferença das funções de trabalho entre os elétrodos (no cátodo a função de trabalho é menor do que a função de trabalho no ânodo) origina uma diferença de potencial, para que as cargas geradas na dissociação do excitão nos elétrodos sejam coletadas¹⁹. O número de cargas que são coletadas no ânodo e no cátodo dependem das frações de fótons que foram

absorvidos, de excitações dissociados e das cargas separadas que chegam aos eletrodos. Através do número de carga obtém-se a corrente elétrica que é produzida por uma CSO¹⁸.

O desempenho das CSO está limitada pela dissociação do excitão e pelo processo de transporte de carga, que é fortemente influenciada pela morfologia da combinação polímero/fulereno. Deste modo, uma melhor compreensão dos fatores determinantes da morfologia desta combinação é de extrema importância para melhorar significativamente o desempenho das CSO¹⁴.

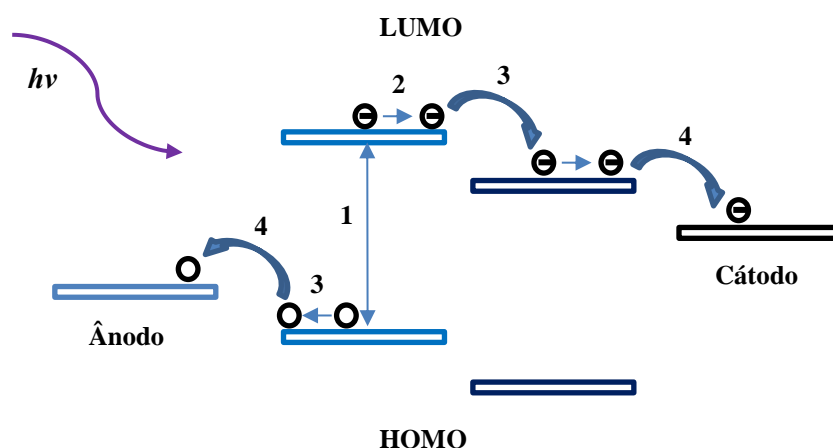


Figura 2.3 – Esquema do processo de conversão da radiação solar em eletricidade por uma CSO: **1** – geração do excitão (pares elétron – lacuna), **2** – dissociação dos excitões, **3** – difusão dos elétrons e lacunas em direção aos eletrodos, **4** – transporte das cargas para os respectivos eletrodos. Elétrons para o cátodo e buracos para o ânodo.

2.2. Polímeros conjugados

Um polímero é uma macromolécula constituída por unidades moleculares de menores dimensões (monómeros), que se ligam entre si através de ligações covalentes, sendo esta reação denominada por polimerização. Os polímeros podem ser classificados de acordo com a sua estrutura, natureza da sua cadeia, comportamento mecânico, morfologia e reação de polimerização que os originou²⁰.

Alguns materiais baseados em polímeros apresentam propriedades de grande interesse, como baixa densidade, flexibilidade e opções simples para modificação química e processamento^{21,22}, além da sua obtenção ser de baixo custo, uma vez que podem ser desenvolvidos com relativa facilidade utilizando processos tecnológicos pouco dispendiosos. Estas propriedades associadas à capacidade de se tornarem condutores elétricos fez com que, nos últimos anos, a pesquisa sobre este tipo de materiais e aplicações tenha aumentado significativamente²¹.

Em 1977 foi descoberta uma nova classe de polímeros que apresentando uma elevada condutividade, passaram a ser conhecidos como polímeros condutores. Estudos sobre a condutividade incomum de um polímero inorgânico (poli(nitreto de enxofre) – (SN)_x) à temperatura ambiente levou à descoberta destes polímeros. Estas observações foram feitas por um colaborador de Shirakawa em 1977 quando ao sintetizar o polímero poliacetileno (PA) (de cor preta) obteve um material de brilho metálico²³. O estudo sistemático deste comportamento foi relacionado ao sistema (SN)_x, que permitiu relacionar a estrutura conjugada do PA e a geração de cargas livres mediante reações redox²².

A principal característica dos polímeros conjugados é a sequência alternada de ligações simples (σ) e ligações duplas (σ e π) entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia. A existência de ligação π nos polímeros conjugados faz com que tenham as propriedades ideais para serem aplicados por exemplo, na optoeletrônica^{21,24,25}.

A conjugação é responsável pela deslocalização das orbitais ligantes π e antiligantes π^* , levando à agregação destes dois grupos de orbitais em conjuntos, de modo que esses conjuntos de orbitais passam a ser considerados como uma região contínua ou seja uma banda e não níveis discretos. Tal como nos semicondutores inorgânicos, nos polímeros conjugados também existe uma banda de valência e uma de condução, separadas por um valor de energia (energia de hiato ótico ou *band gap*). A banda de valência possui um menor nível de energia que se encontra preenchida por elétrons enquanto na de condução o nível de energia é maior e desocupada de elétrons^{21,25}. Se a energia de hiato ótico nos polímeros conjugados for menor do que a energia dos fótons incidentes, então essa energia de hiato é tal que permite aos polímeros conjugados absorver e emitir na gama de luz visível, sendo por isso denominados muitas vezes de semicondutores orgânicos^{21,24}. Como outros exemplos de polímeros conjugados, tem-se o polifulereño (PF), o politiofeno (PT) ou ainda o poli(p-fenileno vinileno) (PPV). As estruturas das cadeias poliméricas do PA e do PPV encontram-se representadas na figura 2.4^{25,26}.

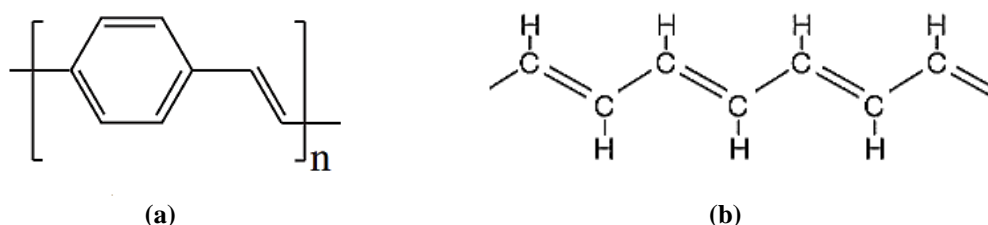


Figura 2.4 – Representação da cadeia dos polímeros conjugados: (a) PPV e (b) PA

Os polímeros conjugados foram assim transformados numa classe de materiais capazes providenciar propriedades estruturais controláveis que vão desde a emissão de luz a partir de díodos emissores de luz (LED), à absorção de luz para células solares e dispositivos eletrônicos, a

transportadores de carga para a eletrônica orgânica, entre outras. Contudo, ao se considerar a utilidade dos polímeros conjugados, é evidente que a capacidade de torná-los solúveis em soluções aquosas é de extrema importância. Foi, portanto, neste contexto que surgiram os chamados polieletrólitos. Ou seja, o seu desenvolvimento foi possível devido à necessidade de se obter polímeros capazes de interações impossíveis com compostos apenas solúveis em solventes orgânicos, com propriedades iônicas controláveis e ainda passíveis de serem usados em métodos ambientalmente conscientes²⁷.

2.2.1. Polieletrólitos conjugados

Os polieletrólitos conjugados (PEC) são polímeros constituídos por ligações duplas conjugadas e cadeias laterais com grupos não-metálicos e iônicos. Quando em solução, dependendo da percentagem de monômeros ionizados que se encontram na cadeia polimérica inteira do polieletrólito, esses grupos tornam-se parcialmente ionizados obtendo-se diversas densidades de carga na cadeia^{20,28}.

Os processos de transferência de carga à escala nanométrica têm sido amplamente estudados no controle a nível molecular das propriedades optoeletrônicas em dispositivos, como células fotovoltaicas, díodos emissores de luz (LED) e sensores. Nestas aplicações, tem havido uma tendência para o uso combinado de nanocristais, nanopartículas metálicas e polímeros. Os polímeros conjugados, em particular, apresentam vantagens devido às suas propriedades elétricas e óticas ajustáveis, aliadas à fácil processabilidade²⁹. Ainda, contrastando com os semicondutores inorgânicos estritamente cristalinos, os polímeros conjugados, tal como os semicondutores orgânicos, exibem uma ampla variedade de diferentes morfologias e estruturas no estado sólido com alterações nas suas propriedades óticas e *band gap*, mesmo quando o mesmo esqueleto é usado³⁰.

Os PEC têm sido foco de grande interesse nos últimos tempos devido às investigações sobre as suas propriedades ímpares. O facto de possuírem grupos iônicos solubilizáveis, torna os PEC solúveis em água, contudo sem sacrificar as propriedades óticas e optoeletrônicas características do esqueleto do polímero π -conjugado. Além disso, a combinação de grupos carregados iônicos e o razoável teor de hidrocarbonetos, torna-os em materiais anfifílicos (comportamento hidrofílico e hidrofóbico), e portanto, com forte propensão para a automontagem em agregados quando em solução³¹. Isto é, os PEC possuem uma tendência intrínseca para se organizarem em arquiteturas supramoleculares, tanto em solução como no estado sólido, devido às interações eletrostáticas e hidrofóbicas. Mais ainda, as propriedades óticas e eletrônicas distintas destes materiais, tais como forte absorção na região do visível, forte fluorescência e condutividade no estado dopado, torna-os materiais versáteis, que podem servir como base para uma nova geração de dispositivos óticos,

eletrônicos e optoeletrônicos³². Para a produção de dispositivos, o controle da nanoestrutura é de extrema importância. Neste sentido, o uso de PEC, por exemplo, na técnica LbL permite que a espessura seja determinada com uma certa precisão e que os filmes finos sejam produzidos com morfologias superficiais otimizadas²⁷. Dado que não existem limitações na seleção dos polieletrólitos, muitos são os materiais que podem ser utilizados na produção de filmes finos pela técnica LbL²⁸.

Os polieletrólitos que mais tem sido utilizados são o PEI (poli (etileno imina)), o PAH (poli (cloreto de alilamina)), e o PDAC (poli (cloreto de dimetildialilamônia)), como policatiões; e o PVS (poli (ácido de vinilsulfônico)), PSS (poli (estireno sulfonato de sódio)) e o PAA (poli (ácido acrílico)), como polianiões²⁸.

2.3. Óxido de grafeno

Nos últimos anos tem havido uma grande revolução na ciência dos materiais, com as sucessivas descobertas de nanomateriais alotrópicos de carbono (fulereno, nanotubos de carbono, grafeno, etc). Os materiais com base em carbono apresentam características excepcionais para a ciência e tecnologia, uma vez que não apresentam toxicidade, são química e termicamente estáveis e mecanicamente robustos³³.

O grafeno é composto por átomos de carbono organizados num padrão hexagonal regular, bidimensional (2D), com os átomos de carbono sp^2 hibridizados ligados entre si³³. O grafeno, com a espessura de apenas um átomo (0,34 nm) é definido como uma camada única e isolada de grafite, sendo considerado a base de construção de todos os alotropos de carbono: fullereno (0D), nanotubos de carbono (1D), e grafite (3D)².

O confinamento quântico dos elétrons, devido à sua estrutura bidimensional, confere ao grafeno propriedades novas e únicas, pelo que tem atraído cada vez mais atenção da comunidade científica nos últimos anos³³. O grafeno possui excelentes propriedades estruturais, físico-químicas, mecânicas, elétricas e optoeletrônicas. Além disso, possui uma grande área superficial ($2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e uma baixa resistência superficial ($R_s = 30 \text{ }\Omega.\text{m}^{-2}$), devido à sua excelente condutividade elétrica ($\sim 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$), elevada estabilidade e condutividade térmica ($\sim 5 \times 10^3 \text{ W.mK}^{-1}$), elevada transparência ($\sim 97,7\%$), alta flexibilidade e uma interface que permite uma rápida transferência de carga ($\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^2.\text{Vs}^{-1}$)^{2,33-36}. As excelentes propriedades e o fácil acesso têm feito do grafeno um dos elementos mais promissores para a próxima geração de materiais condutores, tornando-o capaz de substituir os materiais normalmente utilizados nos elétrodos de dispositivos optoeletrônicos, tais como o óxido de estanho dopado com índio (ITO), óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e óxido de zinco

dopado com alumínio (AZO). Apesar de serem muito utilizados, estes materiais apresentam diversas desvantagens, tais como incapacidade de suportarem altas temperaturas, a sua sensibilidade perante ambientes ácidos e alcalinos, como também os custos de fabricação elevados devido à escassez de elementos como, por exemplo o índio utilizado no ITO. Estes materiais apresentam também problemas de desempenho elétrico, além de serem bastante frágeis e, portanto, inadequados para aplicações na eletrônica flexível³⁷.

De modo a superar estas limitações, a viabilidade do uso de diferentes tipos de outros materiais têm vindo a ser explorado, entre eles nanoestruturas à base de metal (nanofios metálicos), nanotubos de carbono e as membranas de grafeno. Todos eles com características para serem utilizados como elétrodos condutores transparentes, com uma transmitância superior a 90% na região da luz visível e resistência superficial baixa. As membranas de grafeno têm a capacidade de conservar estas propriedades sob alongamento e/ou flexibilidade, o que faz com que o grafeno se apresente como a solução ideal para aplicação na optoeletrônica flexível^{33,37}.

Atualmente, as aplicações do grafeno vão desde sistemas de armazenamento de energia, como as baterias de íões de lítio, células solares, supercondensadores, etc, para uma eficiente conversão e armazenamento de energia, entre outras aplicações³⁵. Outro dos motivos pelo qual tem havido grande interesse no grafeno advém do potencial da sua utilização em sistemas fotovoltaicos de baixo custo, flexíveis e de alta eficiência^{35,37}. Estudos recentes apresentam dois tipos de células solares à base de grafeno que demonstraram bom desempenho. Um deles utiliza filmes finos de grafeno como elétrodo transparente para células solares de corantes e dispositivos fotovoltaicos orgânicos e o outro utiliza uma única camada de grafeno, como portador de carga³⁴. Com uma mobilidade de carga ($\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$), cerca de 200 vezes maior que a do silício, e com a sua capacidade de transporte de eletrões, o grafeno apresenta-se como uma excelente alternativa para as camadas de transporte e separação de carga nas células solares².

À medida que a investigação sobre o grafeno foi aumentando, várias aplicações na área da engenharia foram surgindo, como, por exemplo, materiais nanoestruturados, polímeros condutores, elétrodos para baterias, etc. A partir destas aplicações surgiu o interesse na produção não apenas de monocamadas de grafeno, mas também de materiais relacionados, entre os quais nanofolhas de grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, etc³⁸. Tal com os nanotubos de carbono, que variam no número de paredes, diâmetro, comprimento ou na química das superfícies, os materiais da família do grafeno também variam no número de camadas, dimensão lateral, na química das superfícies ou ainda na densidade e na qualidade das folhas de grafeno individuais³⁸.

O óxido de grafeno (GO, do inglês “*Graphene Oxide*”) apresenta uma espessura de um átomo e é formada a partir da oxidação do grafeno quimicamente modificado, produzido por oxidação extensiva de grafite cristalina (óxido de grafite), seguido por sonicação (ultra-sons) ou por outros métodos de dispersão para produzir um material em monocamada, normalmente em suspensão aquosa³⁸. *Stankovich* e colaboradores (2006) conseguiram demonstrar em estudos realizados pelo grupo que um tratamento de ultra-sons de óxido de grafite em água resultava na sua esfoliação, formando dispersões aquosas estáveis que consistiam quase inteiramente de folhas de GO com cerca de 1 nm de espessura³⁹. Desde a descoberta do GO, várias foram os modelos de estruturas propostas: *Hofmann*, *Ruess*, *Scholz-Boehm*, *Nakajima-Matsuo*, *Lerf-Klinowski*, *Dékány* e *Ajayan*, (Figura 2.3), sendo a configuração de *Lerf-Klinowski*, atualmente, o modelo mais aceite. Este modelo consiste em regiões aromáticas não oxidadas e em anéis de seis membros alifáticos contendo grupos hidróxilo (OH), epóxido (–O–) e ligações C=C isoladas, possuindo nas extremidades grupos OH, carbonilo (C=O) e carboxilo (COOH)^{2,39}.

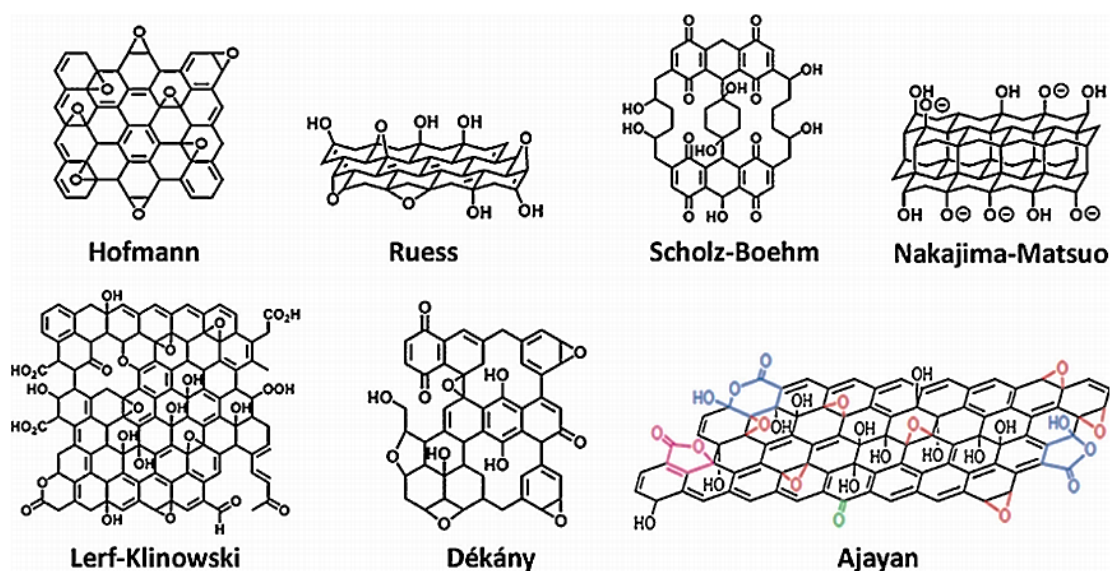


Figura 2.5 – Os vários modelos da estrutura química do óxido de grafeno, apresentados por diferentes investigadores².

A presença desses grupos funcionais torna o GO bastante hidrofílico, o que permite que o mesmo seja capaz de dispersar-se em água³⁹. Os planos basais incluem também, domínios não modificados do grafeno que são hidrofóbicos e capazes de interações π – π , importantes para a adsorção de moléculas de corantes ou outro tipo de moléculas, resultando numa espécie de surfactante capaz de estabilizar moléculas hidrofóbicas em solução. Amostras de GO podem conter não só monocamadas, mas também flocos em multicamada, pelo que para aplicações que necessitem

de monocamadas, a centrifugação é tipicamente utilizada para remover o material que não está completamente esfoliado em folhas únicas com espessura de um átomo³⁸.

O GO é considerado eletricamente isolante, com uma folha de GO apresentando uma resistência superficial (R_s) de $\sim 10^{-12} \Omega \cdot \text{m}^2$ ou superior, devido a disrupção das vias de conjugação de elétrons π deslocalizados, por ligações sp^3 (C–O) e defeitos de buracos. O aumento das ligações sp^3 (C–O) leva a um aumento no *band gap* do GO. Devido a remoção completa dos elétrons π , o GO apresenta um *band gap* até 3,1 eV. Com isso o GO pode passar de isolante a semicondutor e a um semimetal tipo-grafeno, através da redução ou restauração das ligações sp^2 (C–C). Esta condutividade ajustável aliada ao *band gap* são duas características bastante atrativas na indústria de produção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, tais como CSO².

Um dos métodos mais utilizados na produção de grafeno em grande escala é a redução do GO. Esta redução permite remover grupos funcionais de oxigénio ao mesmo tempo que restaura as ligações sp^2 . Após a redução, o GO passa à GO reduzido (RGO) sendo por isso normalmente considerado como um derivado químico (convertido ou modificado) do grafeno².

2.4. Deposição de filmes finos pela técnica de camada por camada

Desde a década de 60, que os materiais orgânicos têm sido alvo de inúmeros estudos, para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos, devido às suas propriedades elétricas, óticas e magnéticas. As propriedades apresentadas pelos materiais orgânicos, bem como a necessidade de se obter estruturas moleculares bem organizadas e com controlo de espessura, motivou o desenvolvimento de métodos de fabricação de filmes finos com multicamadas^{40,41}. Nos anos 90, *Decher et al.* (1992)⁴² desenvolveram a técnica de camada por camada, do inglês “*layer-by-layer*” (LbL). Esta técnica consiste, na interação eletrostática entre camadas de moléculas com cargas opostas, ou seja, através da adsorção alternada de polieletrólitos catiónico e aniónico em substratos sólidos, produz-se filmes com camadas sequenciais e definidas no fim do processo^{40,42,43}. A formação de multicamadas encontra-se relacionada, por exemplo, com interações electroestáticas, ligações de hidrogénio, interações doador/aceitador, com a propensão de pares de polieletrólitos de cargas opostas em formar complexos, entre outras interações^{40,43}. Assim, um substrato previamente limpo, hidrofiliado e carregado negativamente é inserido numa solução polimérica catiónica, por exemplo, sendo de seguida mergulhado numa solução de lavagem, de modo a remover as moléculas que não ficaram adsorvidas no substrato. Com este procedimento, obtém-se uma camada de um polímero carregado positivamente, que de seguida é mergulhado numa solução polimérica aniónica, seguido da respetiva lavagem, originando assim, um filme LbL com uma bicamada. O número de bicamadas pretendido é conseguido mediante a repetição do método descrito, as vezes necessárias. Finalmente,

o filme automontado pode ser seco com um jato de azoto ou à temperatura ambiente. A deposição de cada camada é efetuada por um determinado período de tempo, que pode ou não ser o mesmo⁴⁰. Na figura 2.6, encontra-se ilustrado o processo de formação de um filme LbL, com dois polieletrólitos de cargas opostas.

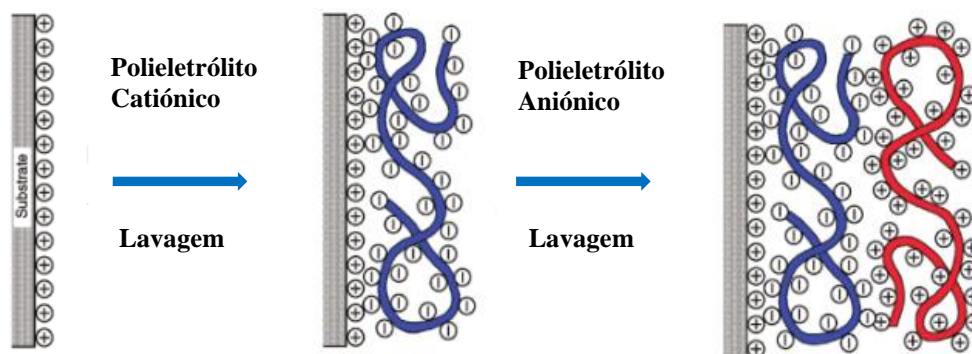


Figura 2.6 – Esquema ilustrativo da sequência da formação de uma bicamada de um filme fino preparado pela técnica de LbL (Adaptado da referência 43).

A técnica de LbL é considerada versátil, visto que podem ser produzidas heteroestruturas com diferentes materiais e com funcionalidades específicas, utilizando quaisquer moléculas ou espécies com cargas elétricas, incluindo por exemplo, polieletrólitos, polímeros condutores, proteínas, ADN ou dendrímeros^{40,44}. Estudos realizados mostraram que filmes automontados, apresentam as mesmas propriedades após a deposição das primeiras camadas, em diferentes tipos de substratos. Isto é, a possibilidade de depositar filmes em substratos específicos para as diferentes técnicas de caracterização, sem que haja alteração das propriedades dos materiais em estudo, apresenta-se como uma das vantagens mais interessantes desta técnica⁴³.

Outras vantagens do uso deste método reside no fato, do procedimento ser simples, de baixo custo e compatível com a produção em larga escala. O fato do processo de produção dos filmes automontados ser efetuada a partir de soluções aquosas, faz com que esta técnica apresente um menor número de riscos, do ponto de vista ambiental. Adicionalmente apresenta ainda a vantagem dos filmes serem depositados em qualquer tipo de substrato, independente do tamanho e topologia deste. Outro aspeto relevante dos filmes LbL é o aumento linear na espessura ou na quantidade de material adsorvido por unidade de área, em função do número de bicamadas adsorvidas, apesar da não linearidade que se verifica nas primeiras bicamadas, atribuída às interações entre os substratos e os polieletrólitos⁴⁰.

3

Materiais e métodos experimentais

Neste capítulo é feita a descrição dos materiais e métodos utilizados na preparação e deposição dos filmes finos produzidos neste projeto, bem como a descrição das técnicas utilizadas na caracterização dos dispositivos desenvolvidos.

3.1. Materiais

3.1.1. Óxido de grafeno

O óxido de grafeno é um material bidimensional, derivado do carbono. O GO (puro) utilizado neste projeto apresenta a estrutura molecular representada na figura 3.1, e encontra-se disperso em H_2O com uma concentração de 2 mg.mL^{-1} . A partir da figura, estimou-se as dimensões do GO, considerando o raio do benzeno igual à $0,139 \text{ nm}$ (tendo em conta que as ligações simples e duplas dos carbonos do benzeno, possuem comprimentos de $0,154 \text{ nm}$ e $0,134 \text{ nm}$, respetivamente. O resultado obtido foi de $1,7 \text{ nm}$, para seis benzenos.

O GO foi adquirido à empresa *Sigma Aldrich*, sendo classificado pelo regulamento (CE) pelo No. 1907/2006; possui um índice de refração de 1.333 e densidade 0.981 g.mL^{-1} aos 25°C . A ficha de segurança classifica-o como sendo uma substância ou mistura que não apresenta perigo, apesar de requerer o uso de luvas e batas. A ficha de segurança deste composto, encontra-se descrita no anexo II.A.

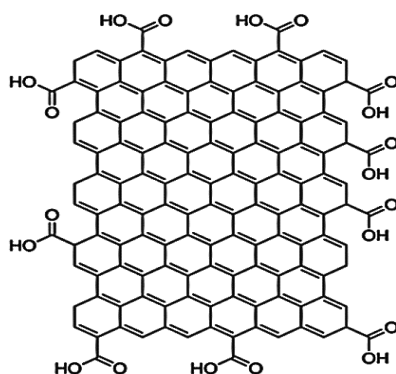


Figura 3.1 – Representação da estrutura molecular do Óxido de Grafeno⁴⁵.

3.1.2. Poli (cloreto de alilamina) – (PAH)

O poli (cloreto de alilamina) (PAH; peso molecular médio $M_w = 50000-65000 \text{ g.mol}^{-1}$), com estrutura molecular representada na figura 3.2 (a), é um polieletrólito catiónico em que os seus monómeros da cadeia são formados pelo grupo iónico NH_3^+ como radical ligado a um contraíão Cl^- . Na figura 3.2 (b) encontra-se ilustrado o espectro de absorção do PAH em solução aquosa, com concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, obtido por espectroscopia de ultravioleta visível. No espectro é possível observar que o PAH não possui absorvância significativa na região do ultravioleta visível, apesar de apresentar o que parece ser uma banda de pequena intensidade, próximo dos 200 nm. Recentemente, estudos efetuados por espectroscopia de ultravioleta de vácuo, realizada por Duarte *et al.* (2013)⁴⁶, mostraram a presença de duas bandas de absorção do PAH, uma a 173 nm e a outra a 204 nm.

O PAH utilizado neste projeto foi adquirido à empresa *Sigma Aldrich* e de acordo com a sua ficha de segurança, é classificado como um produto irritante, que pode provocar reações alérgicas cutâneas e pode ser nocivo por ingestão, por isso recomenda-se uso de bata, luvas e óculos de proteção. A ficha de segurança deste composto encontra-se no anexo II.B.

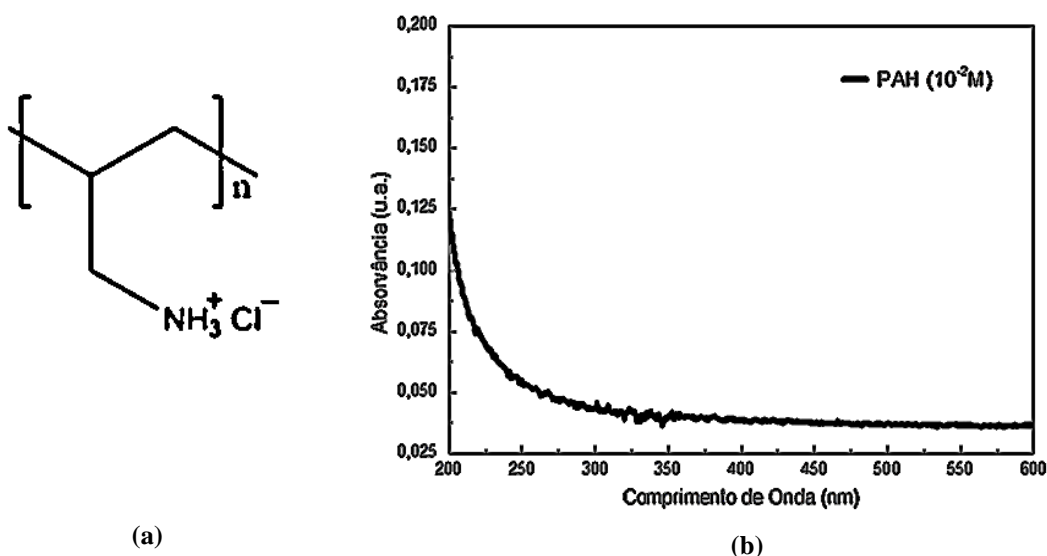


Figura 3.2 – (a) Representação esquemática da estrutura molecular do PAH⁴⁶; (b) Espectro de absorvância de ultravioleta visível de uma solução aquosa de PAH, com concentração de 10^{-2} M .

3.1.3. Substratos

Durante a realização deste trabalho, foram utilizados diferentes substratos na preparação dos filmes produzidos pela técnica de camada por camada e por derramamento, consoante o objetivo e a técnica de caracterização a empregar. Para as medidas de ultravioleta visível foram utilizados substratos de quartzo, uma vez que quase não absorvem nessa região. Para as análises de espectroscopia de ultravioleta de vácuo e espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier, foram usados substratos de fluoreto de cálcio (CaF_2), que possuem uma região de transmissão compreendida entre 130 e 1000 nm. Nas medidas de microscopia de força atômica, foram utilizados substratos de quartzo e de vidro e nas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varrimento foram usados substratos de vidro com um filme de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Para as medidas elétricas efetuadas através de espectroscopia de impedância e da curva característica $I(V)$, utilizou-se substratos de vidro com elétrodos interdigitados de ouro. Ainda para a curva característica $I(V)$ foram utilizados substratos de vidro com FTO.

Todos os substratos foram sujeitos a processos de hidrofilição antes de serem utilizados na preparação dos filmes. Os substratos de quartzo e de vidro com e sem elétrodos interdigitados foram previamente imersos numa solução de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), numa proporção de 1:1, de forma a tornar as superfícies dos substratos, ricas em grupos OH^{47} . Esta solução é denominada por solução “piranha” e a sua preparação e manuseamento requer muito cuidado, uma vez que a reação é exotérmica. A sua preparação deve ser efetuada numa *hotte*, sob a proteção de bata, luvas e óculos de laboratório. Após concluído o tratamento com a solução “piranha”, os substratos foram lavados com água ultra-pura exaustivamente e secos com um jato de azoto, antes de serem utilizados. Os substratos de fluoreto de cálcio e substratos de vidro com FTO foram lavados com isopropanol, acetona, isopropanol e água ultra-pura, seguindo esta ordem, e depois secos com um jato de azoto imediatamente antes de serem utilizados. Estes procedimentos para além de garantirem a limpeza dos substratos, também permitem carregá-los negativamente possibilitando assim, a adsorção da camada de PAH (carga positiva).

3.2. Métodos de preparação dos filmes finos

3.2.1. Deposição de filmes finos pela técnica de camada por camada

Como referido anteriormente, a deposição de filmes pela técnica de LbL, consiste na adsorção alternada de polieletrólitos com cargas elétricas opostas (catiônico e aniônico), que se encontram em solução aquosa, sobre um determinado substrato. Neste trabalho, o processo de produção de filmes finos por LbL, que consiste numa série de etapas, iniciou-se com a imersão de um substrato, previamente limpo e carregado negativamente como resultado da hidrofilição, numa solução catiónica de PAH durante um período de 60 segundos, formando assim uma camada carregada positivamente. Posteriormente, o substrato já com a camada de PAH adsorvida é lavado com água ultra-pura (solução de lavagem) de modo a retirar o excesso de moléculas ou agregados que não foram adsorvidos. De seguida, o substrato foi imerso na solução aniônica de GO, durante 60 s. Os tempos de adsorção utilizados foram escolhidos, tendo em conta estudos de cinética de adsorção efetuados pelo grupo, onde este projeto foi realizado e estudos preliminares realizados no início deste trabalho. Após a adsorção da camada aniônica, o substrato foi novamente lavado com água ultra-

pura de modo a remover o excesso que não foi adsorvido, tendo sido de seguida seco com um jato de azoto. A secagem com azoto revelou-se determinante na obtenção dos filmes pretendidos, visto que foram efetuados estudos sem a secagem com azoto no fim de cada bicamada e estes mostraram que ao fim de poucas bicamadas (~ 5) o filme começava a desadsorver e a solução de GO a precipitar. Concluído este processo, o resultado é um filme com uma bicamada, composta por uma camada de PAH e outra de GO. Este procedimento foi repetido consoante o número de bicamadas que se pretendia no filme. Neste projeto os filmes produzidos pela técnica de camada por camada, de PAH e GO com n bicamadas, passam a ser descritos do seguinte modo: $(\text{PAH/GO})_n$. A figura 3.3 representa esquematicamente as etapas envolvidas no processo de deposição de filmes recorrendo à técnica de LbL.

As soluções aquosas dos polieletrólitos foram preparadas, em balões volumétricos de 25 ml, com concentração de 10^{-2} M. A água ultra-pura (*Millipore Corporation - Milli-Q*, com resistividade de $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C), além de ser utilizada como solvente em todas as soluções foi também utilizada como solução de lavagem. A solução aquosa de PAH foi preparada dissolvendo 0,0234 g de grânulos de PAH em 25 ml de água ultra-pura. A solução de GO foi obtida ao dissolver 2 ml de GO puro em 23ml de água ultra-pura.

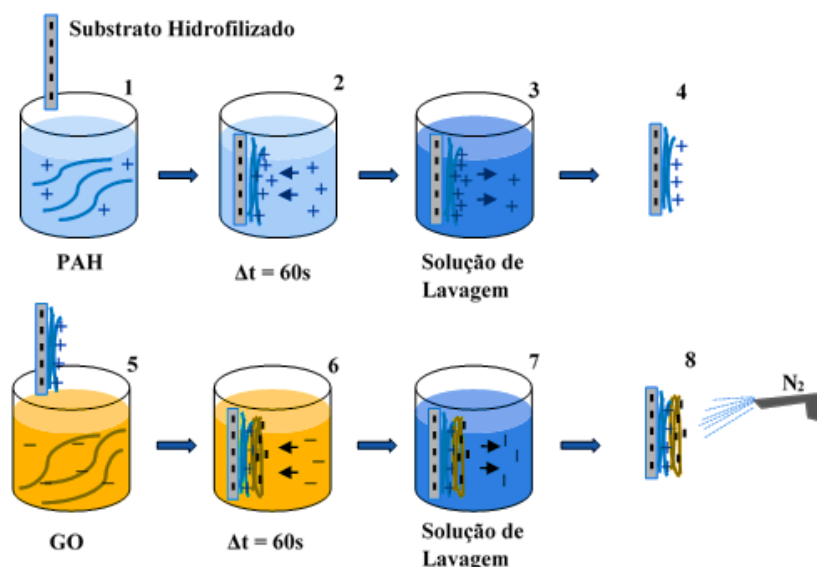


Figura 3.3 – Deposição de filmes finos pela técnica de LbL: **1** – Imersão do substrato hidrofílico na solução aquosa de PAH. **2** – Adsorção do polícatião PAH no substrato durante 60 s. **3** – Camada de PAH lavada em solução de lavagem. **4** – Substrato com camada de PAH. **5** – Imersão da camada de PAH na solução polianião de GO. **6** – Adsorção de GO na camada de PAH durante 60 s. **7** – Lavagem da bicamada. **8** – Secagem da camada de GO com azoto. Esta sequência permite obter uma bicamada de $(\text{PAH/GO})_1$ e a sua repetição poderá fazer-se até se obter o número desejado de bicamadas.

3.2.2. Deposição de filmes finos pela técnica de derramamento ou *cast*

Esta técnica consiste no derramamento, com o auxílio de uma micropipeta, da solução do polieletrólito em estudo num substrato previamente hidrofiliado. Seguidamente recorrendo a um excicador o solvente é eliminado por evaporação à temperatura ambiente, durante um determinado período de tempo, formando assim um filme fino com uma determinada espessura.

Com o intuito de obter várias medidas com filmes produzidos via *cast*, foram preparados filmes de GO em diferentes tipos de substratos. Foram preparados filmes derramando 0,12 mL de GO puro em substratos de CaF_2 para análise de espectroscopia de ultravioleta de vácuo. Foram também derramados 0,6 mL de uma solução aquosa de GO (10^{-2} M) em substratos com elétrodos interdigitados para medidas de espectroscopia de impedância e medidas da curva característica $I(V)$ e em substratos de vidro com FTO para medidas da curva característica $I(V)$ e para medidas de microscopia ótica.

3.2.3. Deposição de filmes de alumínio por pulverização catódica DC

O processo de pulverização catódica (*sputtering*) é um processo de deposição física a partir da fase vapor (PVD), onde átomos são ejetados da superfície de um alvo, sólido, através de colisões com iões energéticos. Estes iões têm origem numa descarga DC luminescente, quando uma diferença de potencial é aplicada entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos), que se encontram imersos num gás (neste projeto utilizou-se o argon) confinado numa câmara em vácuo (tipicamente entre 10^{-1} e 10^{-3} mbar). Fornecendo energia suficiente aos átomos do gás ionizado, estes colidem com o cátodo (alvo) iniciando assim, um processo de produção de eletrões, ao mesmo tempo que são “arrancados” átomos da superfície do alvo por transferência de momento linear, projetando-os em todas as direções, depositando-se de seguida em qualquer superfície, inclusive no substrato. Os eletrões por sua vez dirigem-se para o ânodo, colidindo assim com os átomos do gás, desencadeando um processo de ionização, onde são libertados mais eletrões, permitindo desta forma uma descarga auto sustentada e a formação de plasma.

Devido aos portadores de carga presentes no plasma, este torna-se eletricamente condutor e por inerência, influenciável por campos magnéticos. Se a pulverização for assistida por um cátodo magnetron, gera-se um campo magnético, confinando assim o plasma magneticamente. As linhas do campo magnético gerado faz com que os eletrões descrevam trajetórias helicoidais em torno destas linhas, aumentando deste modo o livre percurso médio do eletrão o que resulta num aumento da probabilidade de colisões com os átomos do gás, originando uma maior ionização. Com isto, a descarga DC luminescente torna-se mais eficiente, levando a um menor impacto dos eletrões na superfície do substrato e por consequência, permite reduzir as tensões aplicadas no cátodo, a pressão de trabalho e um aumento da taxa de deposição. Na figura 3.4 encontra-se ilustrada o esquema de

deposição por pulverização catódica assistida por magnetrão, a nível atômico (a) e de um sistema de vácuo para a criação de uma descarga DC luminescente (b).

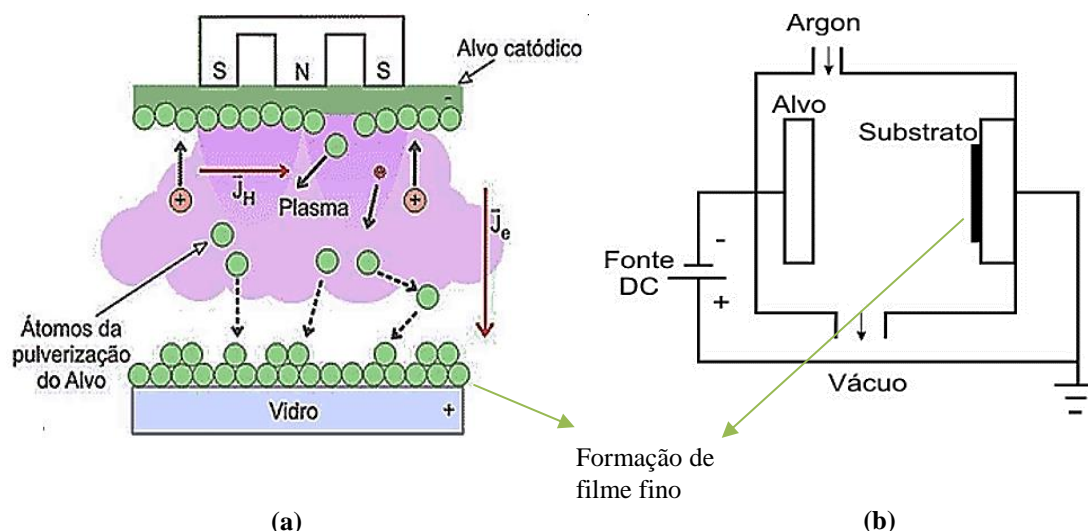


Figura 3.4 – (a) Representação esquemática da pulverização catódica assistida por cátodo magnetrão, a nível atômico. (b) Esquema de um sistema de vácuo para a formação de uma descarga DC luminescente.

A pulverização catódica assistida por cátodo magnetrão foi utilizada na deposição de filmes de alumínio (Al), sendo necessário atingir alto vácuo (10^{-6} a 10^{-5} mbar) durante este processo. Para tal utilizou-se o sistema de deposição representado na figura 3.5, existente laboratório de Plasmas e Aplicações do Centro de Física e Investigação Tecnológica (CEFITEC) da FCT/UNL. Este sistema é composto por uma câmara de vácuo, um cátodo magnetrão e o suporte para os substratos. Este sistema é ainda constituído por uma bomba rotatória, uma bomba turbomolecular e o respetivo controlador, os vacuómetros *Pirani* e *Penning*, a unidade de medida de pressão, as válvulas de agulha que controlam o fluxo dos gases (neste caso o árgon) e as tubagens de água para o arrefecimento do cátodo magnetrão e da bomba turbomolecular.

O cátodo, onde é colocado o alvo de alumínio a depositar, é alimentado por uma fonte de tensão de corrente contínua da marca *Huttinger* PFG 10000 DC e funciona com uma potência máxima de 10 kW, tensão máxima de 1000 V e corrente máxima de 12,5 A. Numa descarga é aplicado um potencial negativo no cátodo, enquanto a câmara está ligada à terra, provocando uma diferença de potencial entre eles. A blindagem do cátodo encontra-se também ligada à terra, de modo a precaver que os iões colidam somente com o alvo em vez de colidirem com as paredes laterais do cátodo. Como as densidades de corrente são da ordem dos 600 A.m^{-2} , é necessário arrefecer o cátodo com um circuito interno de água.

O vácuo primário é efetuado por uma bomba rotatória *Edwards E2M18* e o alto vácuo por uma bomba turbomolecular *Pfeiffer TMH 1001P*. A pressão na câmara é medida utilizando uma unidade

de medida de pressão, *Balzers TPG 300*, conectado com um *Pirani (Pfeiffer TPR 010)* e com um *Penning (Pfeiffer IKR 060)*, ligados à câmara de vácuo. O primeiro efetua medidas desde a pressão atmosférica até, aproximadamente, 8×10^{-4} mbar, pressão a partir da qual se recorre ao vacuómetro Penning. A temperatura na câmara durante as deposições foi medida por um termopar do tipo K, colocado no porta-amostras. Neste projeto a deposição de Al foi efetuada sobre amostras de filmes LbL e de também sobre amostras de filmes *cast*, que por sua vez foram preparados sobre substratos de FTO. Uma vez que se pretendia que o Al ficasse depositado apenas numa região específica das amostras, foram utilizadas máscaras metálicas com o recorte pretendido.

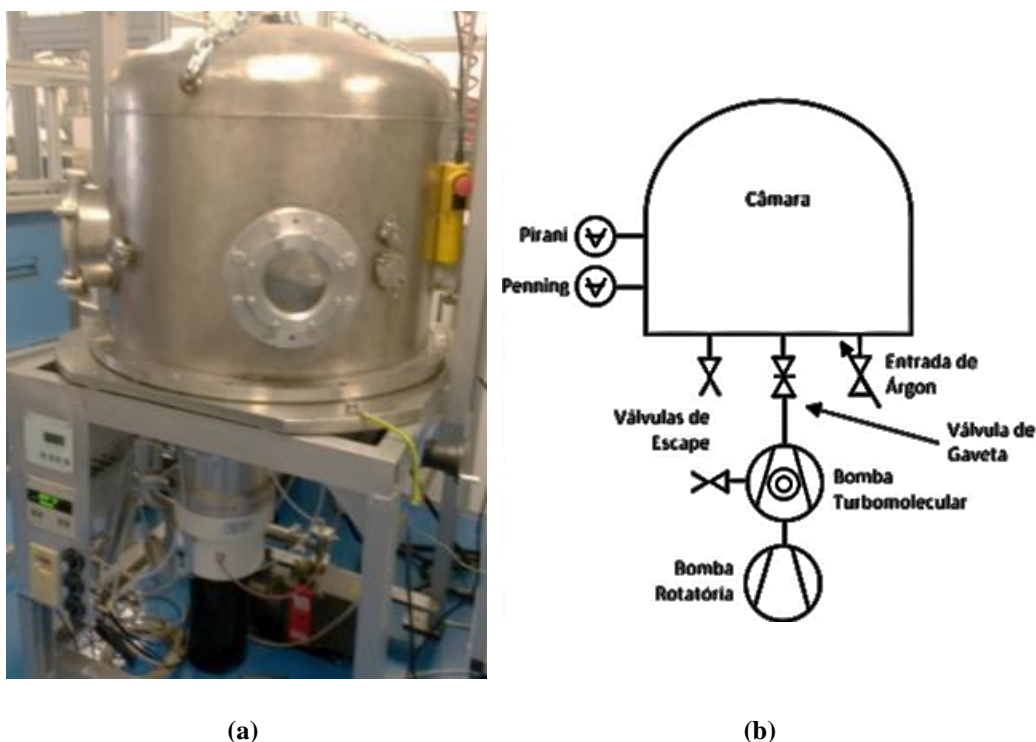


Figura 3.5 – (a) Fotografia do sistema de vácuo utilizado para deposição de Al por pulverização catódica; (b) esquema do mesmo sistema de vácuo.

A deposição de filmes de Al envolveu várias etapas. Primeiro as amostras foram colocadas num porta-substratos, de forma a ficarem alinhadas com o cátodo e com o alvo de alumínio (*Goodfellow*; 99,99%), a uma distância de 10 cm. De seguida a câmara de vácuo foi fechada com a válvula de escape e procedeu-se à abertura da válvula de gaveta. Posteriormente, a câmara foi bombeada com a bomba rotatória até $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ mbar, permitindo deste modo ligar a bomba turbomolecular até se atingir a pressão de limpeza (P_L : $\sim 10^{-6} - 10^{-5}$ mbar). A pressão de limpeza garante que praticamente não existem partículas na câmara, criando assim uma atmosfera controlada dentro da câmara. Posteriormente, a válvula de gaveta foi fechada até um determinado ponto seguindo-se a abertura da válvula de agulha que controla a entrada do árgon, até se atingir a pressão

de trabalho (P_T) desejada. A válvula de gaveta não foi fechada completamente, de modo a haver um equilíbrio entre o argon que entra e o ar que é bombeado para fora do sistema. Seguidamente foi aplicada a potência desejada ao cátodo e com o *shutter* entre o alvo e as amostras, fez-se a limpeza do alvo durante 2 a 3 minutos, antes de se efetuar a deposição. Depois da limpeza, o shutter foi afastado do alvo, iniciando assim a deposição durante o tempo estipulado. Quando se atinge o tempo de deposição estipulado, desliga-se a fonte de tensão DC, a entrada do argon, fecha-se a válvula de gaveta, desligando a bomba turbomolecular. Por fim, coloca-se a câmara à pressão atmosférica. Os parâmetros utilizados na deposição dos filmes de alumínio encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados nas deposições dos filmes de alumínio.

Parâmetros	A	B
Pressão de limpeza (P_L) (mbar)	$1,5 \times 10^{-5}$	2×10^{-5}
Pressão de trabalho (P_T) (mbar)	$1,2 \times 10^{-2}$	$7,6 \times 10^{-3}$
Potência (W)	130	120
Tensão (V)	353	396
Corrente (A)	0,36	0,31
Tempo de limpeza (minutos)	3	3
Tempo de deposição (minutos)	5	5
Temperatura máxima (°C)	32	31
Gás Utilizado	Árgon	Árgon
Distância alvo – substrato (cm)	10	10

Estes parâmetros de deposição foram escolhidos tendo em conta estudos realizados pelo grupo onde este projeto foi desenvolvido e por estudos preliminares efetuados no decorrer deste trabalho. Começou-se primeiro por otimizar a deposição do Al sobre substratos de vidro e depois sobre filmes LbL de PAH/GO depositados sobre FTO. Na otimização efetuada foram estudadas diversas condições, alterando diferentes parâmetros, como por exemplo, o tempo de deposição ou a potência aplicada. Com estes estudos tentou-se encontrar os melhores parâmetros para a deposição do Al, de modo a evitar que o filme polimérico aquecesse em demasia e também evitar que o Al se difundisse para o interior dos filmes sobre o qual era depositado e assim assegurar o bom funcionamento do dispositivo projetado.

3.2.4. Deposição de alumínio por evaporação térmica resistiva

A deposição de filmes de Al por evaporação térmica foi efetuada no mesmo sistema de deposição descrito na secção anterior, embora com algumas modificações. Esta técnica de deposição a partir da fase vapor consiste em aquecer o material a ser depositado até ao ponto de sublimação, através da passagem de corrente elétrica por uma resistência, neste caso de tungsténio, que possui capacidade para suportar temperaturas elevadas. Depois da sublimação o material deposita-se num substrato, onde condensa formando assim um filme.

Tal como já tinha sido referido na secção anterior, o Al foi depositado sobre filmes LbL e também sobre filmes *cast*, que por sua vez foram preparados sobre substratos de FTO. Este método de deposição dos elétrodos de alumínio revelou-se ser mais simples e mais rápido do que a deposição por *sputtering*, motivo pelo qual se optou por fazer a deposição deste modo. O processo iniciou-se com a colocação de pequenos fios de Al (~1 cm) de elevada pureza (*Advent Research Materials*, 99,5%), numa resistência de tungsténio em espiral e os filmes num suporte vertical a uma distância de aproximadamente 10 cm da resistência de tungsténio. Seguidamente a câmara de vácuo foi bombeada até atingir pressões na ordem dos 10^{-5} – 10^{-6} mbar, para garantir que não houvessem interferências no transporte das partículas de Al até ao substrato. A deposição em alto vácuo permite obter filmes com superfícies mais uniformes e com menos irregularidades, do que aqueles que seriam obtidos se a deposição ocorresse em vácuo primário ou a pressão atmosférica. Em alto vácuo, também é necessário menos corrente para que se atinja a temperatura necessária para a sublimação do Al, do que seria à pressão atmosférica. Desta forma, quando se atingiu a pressão desejada, foi ligada a fonte que fornece corrente elétrica à resistência de tungsténio, aumentando gradualmente a corrente até se observar, pela janela da câmara, a sublimação do alumínio. Neste projeto o ponto de sublimação foi atingido sempre no intervalo entre os 42 e os 50 A. Terminada a deposição, desligou-se as bombas e deixou-se o filme arrefecer durante pelo menos 30 minutos, de forma a evitar a sua oxidação. Por último, a câmara foi colocada à pressão atmosférica introduzindo ar para dentro do sistema lentamente, segundo o procedimento descrito na secção anterior. Esta técnica, para além de se revelar bem menos complexa que a pulverização catódica, é mais rápida e económica. A falta de controlo da espessura dos filmes de Al produzidos por evaporação térmica e a possível contaminação destes filmes com o material da resistência são algumas das principais desvantagens desta técnica em relação à pulverização catódica.

3.3. Estrutura dos dispositivos orgânicos de filmes de PAH e GO

Como já tinha sido referido anteriormente, as CSO possuem uma estrutura em forma de sanduiche, onde o filme polimérico encontra-se depositado entre dois elétrodos, sendo um deles o óxido transparente condutor (FTO), que funciona como ânodo, e o outro um filme metálico (neste caso, alumínio), que servirá de cátodo, depositado através de técnicas como pulverização catódica

ou evaporação térmica.

Antes do processo de deposição dos filmes finos sobre os substratos de FTO parte do filme de FTO (cerca de 1cm^2) foi removido de uma das extremidades do substrato. Para isso preparou-se uma solução de 5 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com 2 g de óxido de zinco em pó, tendo a mistura sido aplicada, de seguida, com uma espátula na área em que se pretendia remover o FTO. Devido à grande aderência existente entre o FTO e o substrato de vidro, a mistura ficou a atuar durante cerca de 3 a 4 dias, de modo, a remover completamente o FTO. Posteriormente, foi efetuada a limpeza do substrato utilizando isopropanol, acetona e depois água ultra-pura, secando-o de seguida com um jato de azoto. Antes dos substratos serem utilizados verificou-se com um multímetro se o FTO tinha sido completamente removido da extremidade do substrato.

Depois da remoção do FTO e da limpeza do substrato, foram depositados filmes finos através da técnica de LbL e também através da técnica de derramamento, seguindo os procedimentos descritos anteriormente. Nesta etapa é importante assegurar que o filme polimérico cobre completamente o substrato, de modo a evitar o contacto entre os elétrodo evitando assim o risco de ocorrer curto-circuito. Com os filmes já preparados, passou-se de seguida à deposição dos elétrodo de alumínio através das técnicas de pulverização catódica ou de evaporação térmica, descritas anteriormente.

Na figura 3.6, encontram-se esquematizadas as várias etapas utilizadas no processo de desenvolvimento dos dispositivos orgânicos de filmes de PAH e GO, produzidos por LbL, apresentados nesta dissertação: (1) substrato de vidro com a camada de FTO; (2) remoção de parte do FTO; (3) deposição via LbL do polieletrólito catiónico; (4) deposição via LbL do polieletrólito aniónico; (5) deposição do elétrodo de Al (*sputtering* ou evaporação térmica); (6) remoção de parte do filme LbL; (7) representação das ligações elétricas entre os elétrodo e (8) imagem ilustrativa de um dos dispositivos desenvolvidos, com a seguinte arquitetura: $\text{FTO}/(\text{PAH}/\text{GO})_{20}/\text{Al}$.

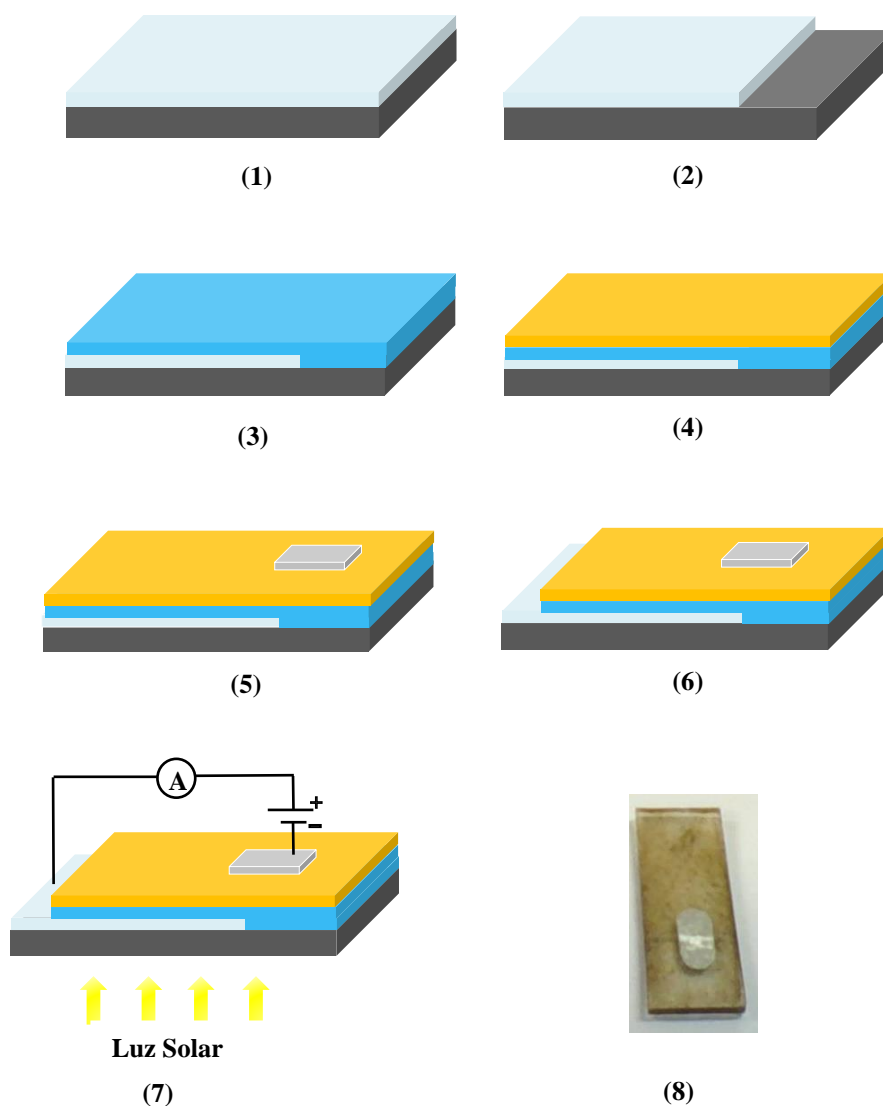


Figura 3.6 – Esquema representativo das várias etapas utilizadas no desenvolvimento de uma CSO, utilizando a técnica de LbL. **1** – Substrato + FTO (ânodo); **2** – Remoção de uma parcela de FTO; **3** – Deposição da camada catiónica (PAH); **4** – Adsorção da camada aniônica (GO); **5** – Deposição do alumínio (cátodo), por pulverização catódica ou evaporação térmica; **6** – Remoção de uma parcela do filme de PAH/GO; **7** – Esquema da ligação eléctrica para determinação das curvas características I(V) e **8** – Dispositivo produzido com a estrutura FTO/(PAH/GO)₂₀/Al.

3.4. Caracterização elétrica

3.4.1. Espectroscopia de impedâncias de um circuito em paralelo

(Medidas em modo AC)

A técnica de espectroscopia de impedância (EI) tem como base a caracterização do comportamento elétrico no estudo de materiais, interfaces, dispositivos eletrónicos, entre outros⁴⁸.

Esta técnica consiste em aplicar um sinal elétrico (corrente ou tensão) do tipo sinusoidal, no material em estudo que se encontra entre dois eléctrodos, funcionando assim como um condensador.

A resposta é então apresentada em forma de um espectro com a parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância complexa (Z^*) em função da frequência (f). Em geral o sinal aplicado é do tipo^{48,49}:

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (3.1)$$

e resulta em uma corrente na amostra da forma:

$$I(t) = I_0 e^{i(\omega t - \varphi)} \quad (3.2)$$

Onde $V(t)$ e $I(t)$ são respetivamente, a tensão e a corrente num instante t , V_0 e I_0 , as amplitudes da tensão e da corrente, ω a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, f é a frequência) e φ é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão. A impedância complexa do circuito é então definida como:

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = Z' - iZ'' \quad (3.3)$$

que é uma expressão idêntica à lei de Ohm. A análise dos filmes através da espectroscopia de impedância é baseada num circuito equivalente Resistência–Condensador (RC) ou Resistência – Bobina (RL), em série ou em paralelo, dependendo do tipo de sistema a qual encontra-se ligado. Neste projeto os filmes analisados por esta técnica, foram depositados sobre elétrodos interdigitados e por isso o sistema é considerado como um circuito RC em paralelo, equivalente ao da figura 3.7. Considera-se agora que o circuito da figura 3.7, composto por um circuito paralelo RC, é alimentado por uma tensão do tipo sinusoidal, a impedância complexa passa a ser determinada através de:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*} \quad (3.4)$$

Fazendo $Z_1^* = R$ e $Z_2^* = \frac{1}{i\omega C}$ e substituindo em (3.4), obtém-se que:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{R}{1 + (R\omega C)^2} - \frac{iR^2\omega C}{1 + (R\omega C)^2} \quad (3.5)$$

Então substituindo em (3.3), temos que:

$$Z^* = Z' - iZ'' = \frac{R}{1 + (R \times 2\pi f \times C)^2} - i \frac{R^2 \times C \times 2\pi f}{1 + (R \times 2\pi f \times C)^2} \quad (3.6)$$

Então vem que:

$$Z' = \frac{R}{1 + (R \times 2\pi f \times C)^2} \quad (3.7)$$

e

$$Z'' = i \frac{R^2 \times C \times 2\pi f}{1 + (R \times 2\pi f \times C)^2} \quad (3.8)$$

O fator de dissipação (ou tangente de perdas) do sistema, que consiste na dissipação relativa de calor no meio dielétrico quando este é submetido a um campo elétrico alternado, foi determinado através da seguinte expressão⁴⁹:

$$\text{Fator de dissipação} = \frac{Z'}{Z''} \quad (3.9)$$

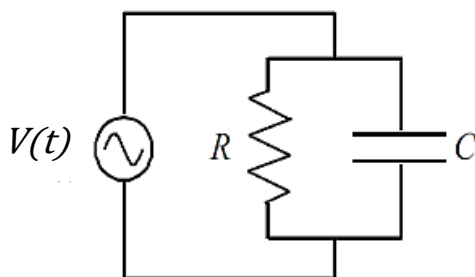


Figura 3.7 – Representação esquemática de um circuito com uma resistência em paralelo com um condensador, alimentados por uma fonte AC e tensão do tipo $V(t)$.

A análise das propriedades elétricas em modo AC, dos filmes preparados sobre substratos com eletrodos interdigitados, foi efetuada utilizando um analisador de impedâncias *HAMEG HM 8118*. Foram medidos os valores de resistência e capacitância à tensão de 1 V em condições de luz ambiente, com a frequência a variar dos 20 Hz até um máximo de 2×10^5 Hz. A representação gráfica dos espectros das impedâncias em função da frequência foram obtidos depois de serem efetuadas as médias das resistências e capacitâncias para cada frequência, calculando de seguida a parte real (3.7), a parte imaginária (3.8) e o fator de dissipação (3.9)

3.4.2. Curva característica corrente – tensão (Medidas em modo DC)

As medidas elétricas em modo de corrente contínua, são obtidas através da curva característica da corrente em função tensão aplicada, $I(V)$. Neste método mede-se a corrente que circula no dispositivo, quando é injetada uma determinada tensão aos eletrodos deste, recorrendo a uma fonte de alimentação. Neste projeto utilizou-se a fonte *Rigol DP811A (programmable DC power supply, LXI)*. Para cada valor de tensão imposto ao filme, foi devolvida uma resposta e recorrendo a um multímetro, operando como amperímetro, obteve-se os respetivos valores de corrente, através dos quais foi possível obter os gráficos das curvas características $I(V)$. Estas medidas foram ainda efetuadas sob um foco de luz que simulasse a radiação solar e para tal utilizou-se uma lâmpada de luz visível, de halogéneo, que possui um espectro semelhante ao da luz solar. Na figura 3.8, encontra-se representada o esquema das ligações utilizadas nas medidas elétricas, para a obtenção das curvas características $I(V)$.

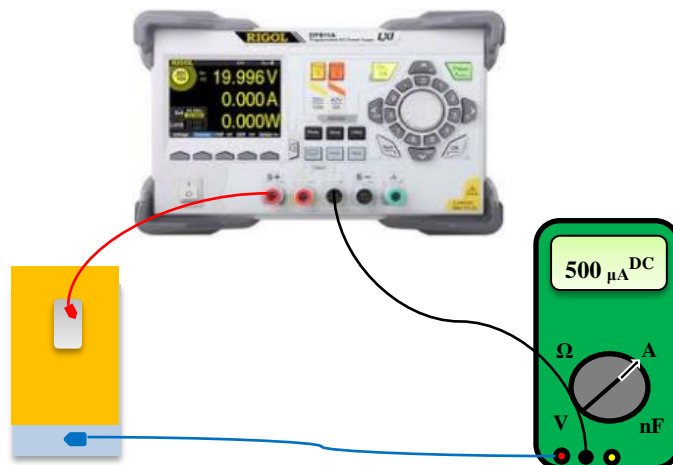


Figura 3.8 – Representação esquemática das ligações para a obtenção das curvas características I(V).

3.5. Caracterização por espectrofotometria de absorção

A espectrofotometria de absorção consiste no estudo da interação da radiação eletromagnética – ultravioleta próximo (UV, 185 – 400 nm), visível (Vis, 400 – 700 nm), infravermelho próximo (IV, 700 – 1100 nm) – com a matéria.

Esta interação pode originar diversos processos físicos entre os quais: dispersão, reflexão, absorção ou ainda reações químicas (absorção e rutura nas ligações). Sendo a radiação uma forma de energia, quando uma molécula absorve radiação, ocorre um aumento da energia nela contida. Esse aumento de energia resulta numa mudança dos estados energéticos da molécula, do estado fundamental para um excitado, sendo a energia total da molécula expressa pelo somatório das suas energias: eletrônica (E_{ele}), vibracional (E_{vib}) e rotacional (E_{rot})^{50,51}.

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{ele} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \quad (3.10)$$

A grandeza dessas energias decresce na seguinte ordem:

$$E_{ele} > E_{vib} > E_{rot}$$

3.5.1. Espectrofotometria de ultravioleta – visível

A espectroscopia de absorção na região do UV-Vis depende da estrutura eletrônica presente em cada molécula. Quando uma molécula absorve radiação na região UV-Vis, há uma alteração na sua energia eletrônica (E_{ele}), resultando na excitação de um ou mais elétrons de uma orbital molecular ocupada (orbitais ligantes π e σ), para uma orbital de maior energia (orbitais anti ligantes π^* e σ^*)⁵¹. A mudança de orbital ligante para uma não ligante pode ser escrita como: $\pi - \pi^*$ ou $n - \pi^*$, por exemplo.

Dado que a energia UV é quantizada, era de se esperar que o espectro de absorção resultante de uma única transição eletrônica consistisse numa linha discreta. Mas uma vez que também ocorre sobreposição entre os subníveis de energia vibracional e rotacional, em vez de linhas discretas, o espectro apresenta uma banda⁵¹. A posição das bandas num espectro UV-Vis normalmente é expressa em termos de comprimento de onda (λ em nm), enquanto a intensidade dos picos de absorção em absorvância (A) ou transmitância (T). Em espectroscopia, a transmitância é a medida da atenuação da radiação quando esta passa por uma amostra, e consiste na comparação entre as intensidades da luz transmitida (I) e a luz incidente (I_0) na amostra. A transmitância é definida do seguinte modo^{50,51}:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.11)$$

Por outro lado, a transmitância pode ser descrita em termos de absorvância, ou seja pela quantidade de luz absorvida:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \quad (3.12)$$

A espectroscopia de absorção UV-Vis é fundamentada pela lei de *Lambert – Beer*, que diz que a absorvância é diretamente proporcional ao caminho b que a radiação percorre na amostra, à concentração C e ao coeficiente de absorção ε :

$$A = \varepsilon b C = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.13)$$

A caracterização UV-Vis das amostras foi efetuada através de um espectrofotômetro UV-2101PC da *Shimadzu* de duplo feixe (para a amostra e referência). Este sistema permite assim, a subtração da absorção da referência. Possui ainda duas lâmpadas como fonte de radiação, uma para a luz visível (normalmente lâmpada de tungstênio ou tungstênio – halogéneo, 360 a 800 nm) outra para radiação UV (lâmpada de deutério, 190 a 360 nm). O espectrofotômetro UV-2101PC, permite selecionar o modo que se quer operar como a transmitância ou a absorvância. Os espectros foram obtidos no modo de absorvância no intervalo de 200 a 800 nm com a resolução de 0,5 nm. Os espectros das soluções foram obtidos utilizando cuvetes de quartzo. Na figura 3.9 encontra-se representado um esquema de um espectrofotômetro UV-Vis de duplo feixe.

Através da análise do esquema, pode-se observar que a radiação emitida pelas fontes, passa por um monocromador, que seleciona um comprimento de onda com intensidade I_0 , que depois é dividido por um *beam splitter*, com uma das metades a passar pela referência e a outra pela amostra. Os sinais depois de incidirem num detetor, são tratados por um *software* adequado e apresentado em forma de espectro.

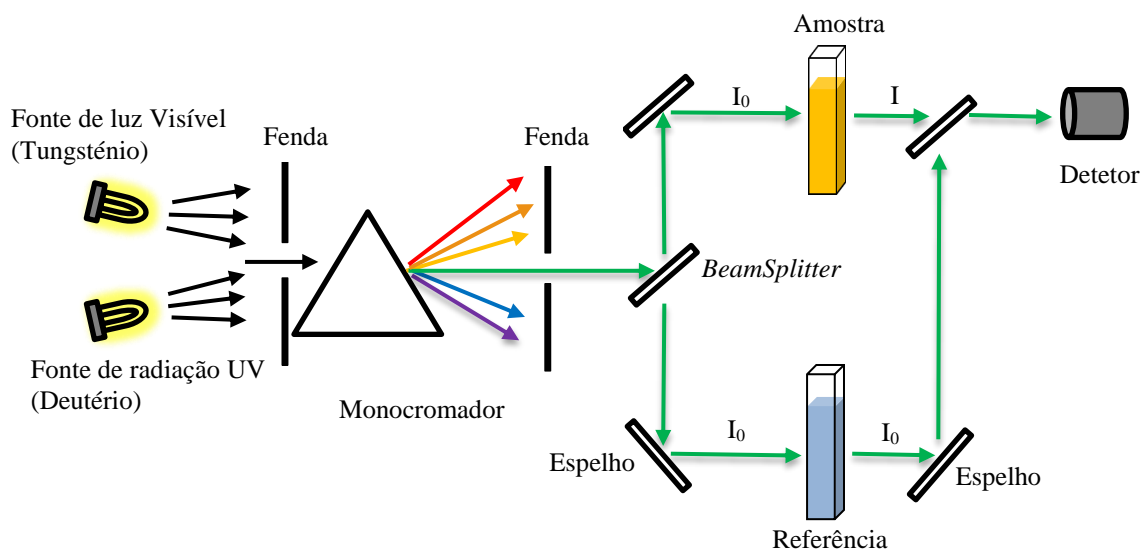


Figura 3.9 – Esquema ilustrativo de um espectrofotômetro de UV-Vis de duplo feixe.

3.5.2. Espectrofotometria de ultravioleta de vácuo

A caracterização por espectroscopia de ultravioleta de vácuo na região compreendida entre os 100 e os 350 nm foi efetuada recorrendo a radiação sincrotrão (RS). A RS é emitida quando um feixe de partículas carregadas, normalmente elétrons ou positrões, é acelerado até perto da velocidade da luz, através de um acelerador de partículas circular e com uma frequência fixa. Esta radiação é caracterizada pela sua alta resolução espectral derivado da sua elevada intensidade e pelo facto do feixe ser colimado ⁵². Tendo em conta que o oxigénio e vapor de água existentes na atmosfera absorvem radiação UV para comprimentos de onda abaixo dos 190 nm, logo a realização do estudo requer, então, que os espectrofotómetros estejam mantidos em vácuo, bem como o caminho ótico entre a fonte da radiação e os espectrofotómetros. Por isso esta técnica é denominada de espectroscopia de VUV (*Vacuum UltraViolet*)⁵⁰.

Espectros de absorção VUV de filmes LbL e por derramamento, depositados sobre substratos de CaF_2 de diâmetro igual a 25 mm foram obtidos com recurso a radiação sincrotrão, mais concretamente à linha de feixe ultravioleta UV1 (Figura 3.10), do acelerador ASTRID (*Aarhus Storage Ring Denmark*), do *Institute For Storage Ring Facilities*, da Universidade de Aarhus, na Dinamarca. A análise dos filmes foi efetuada na gama de comprimentos de onda de 120 nm a 350 nm, que correspondem as energias de excitação de 10 eV e 3 eV, respetivamente.

Os filmes foram inseridos através de um posicionador vertical com quatro porta-amostras numa câmara sob vácuo primário, onde as amostras foram irradiadas. A intensidade da radiação transmitida pelas amostras, I_t , foi medida com intervalos de 1 nm, através de um fotomultiplicador.

A corrente e a intensidade da radiação sincrotrão transmitida foram medidas para cada comprimento de onda, com uma resolução de 0,075 nm. Medida a intensidade da radiação transmitida pelas amostras, estas foram retiradas dos porta-amostras e procedeu-se à medição da intensidade da radiação transmitida pela câmara vazia, I_0 .

Os espectros VUV foram então obtidos, através da soma das bandas com máxima absorção em comprimentos de onda onde se observavam transições eletrónicas. Através de um *software* específico, os espectros foram deconvoluídos em vários picos, sendo assim, possível identificar e atribuir as transições eletrónicas associadas a um determinado comprimento de onda, permitindo a caracterização do material em estudo. Os espectros de absorção VUV obtidos obedecem à lei de atenuação de Lambert-Beer:

$$I_t = I_0 e^{(-n\sigma x)} \quad (3.14)$$

onde n é a densidade molecular da amostra, σ é a secção eficaz absoluta de foto-absorção das espécies moleculares e x é o comprimento do percurso de absorção.

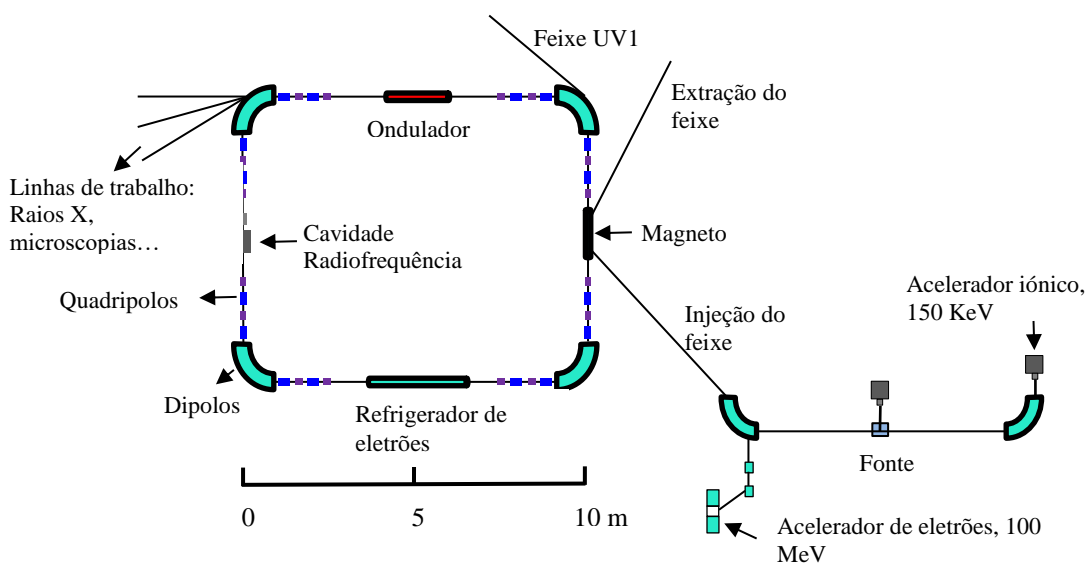


Figura 3.10 – Representação esquemática da linha de feixe ultravioleta UV1 do acelerador sincrotrão ASTRID, do *Institute For Storage Ring Facilities*, da Universidade de Aarhus, na Dinamarca.

3.5.3. Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia de Infravermelho (IV) com Transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform Infrared*) é uma técnica de caracterização que permite identificar uma vasta gama de grupos funcionais ou o tipo de ligações químicas existentes num determinado material independentemente do estado físico em que se encontra⁵³.

A absorção da radiação eletromagnética na região do infravermelho por parte de uma molécula provoca uma alteração no seu momento dipolar, resultando numa mudança nos estados vibracional e rotacional. Um espectro de FTIR é obtido quando se incide radiação IV numa amostra, determinando a quantidade de radiação que é absorvida pela amostra. A intensidade dos picos no espectro de absorção corresponde à frequência de vibração na molécula^{51,54}.

Os espectros FTIR, quando a amostra utilizada se encontra no estado gasoso, são formados por bandas devido às transições vibracionais e por linhas (riscas) espectrais originadas nas transições entre níveis rotacionais. Já para amostras nos estados líquido e sólido, as transições vibracionais por vezes são denominadas por linhas, em vez de bandas⁵⁵.

Nos espectros FTIR, a intensidade dos picos tanto podem ser apresentada em termos de absorvância (A , *u.a.*) ou de transmitância (T , %). Já a posição das bandas pode ser encontrada em termos de comprimento de onda (λ , μm), mas é mais comum serem expressas em números de onda ($\bar{\nu}$, cm^{-1}), que é proporcional à energia de vibração da molécula. A região IV situa-se no intervalo entre os 4000 e 400 cm^{-1} do espectro eletromagnético.⁵¹

3.6. Caracterização por microscopia

3.6.1. Microscopia ótica

A microscopia ótica (MO) foi utilizada na realização de medidas de morfologia da superfície dos filmes preparados sobre quartzo e FTO. Esta técnica utiliza luz visível para a caracterização de superfícies, sendo que as imagens são obtidas através de luz transmitida ou refletida.

Neste trabalho, utilizou-se um microscópio ótico da Nikon, modelo Eclipse LV100, pertencente ao departamento de física (FCT – UNL). Foram obtidas diversas imagens de cada amostra em três modos de ampliação diferentes (10, 50 e 100 vezes). As amostras foram caracterizadas sem qualquer tipo de preparação prévia.

3.6.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (*SEM – Scanning Electron Microscopy*), é uma das técnicas mais utilizadas em análises de morfologia de superfícies de diversos tipos de amostras (condutoras e não condutoras), capaz de obter imagens com elevada resolução (entre 1 nm e 10 nm) numa escala muito reduzida em relação às imagens obtidas por microscopia ótica^{56,57}.

Tipicamente um SEM é composto por um canhão de eletrões (cátodo, ânodo), um eixo ótico (conjunto de lentes condensadores e objetiva), uma porta – amostras, detetores, dispositivo de visualização, para além da eletrónica inerente. O canhão de eletrões emite um feixe de eletrões

primários através de um filamento (cátodo), normalmente de tungsténio ou de hexaboreto de lantânio (LaB_6). O feixe depois é atraído em direção ao ânodo, que possui uma abertura no centro por onde passam os eletrões, sendo de seguida acelerado paralelamente ao eixo ótico até a amostra. Ainda possui um sistema de vácuo que evita a oxidação do filamento prolongando assim o seu tempo de vida, para além de permitir que o feixe de eletrões seja gerado e controlado⁵⁷.

No SEM é feito um varrimento horizontal da amostra, com os eletrões primários a penetrar na amostra até colidirem com os átomos da mesma, resultando em eletrões retrodifundidos (*backscattered electrons*), secundários, eletrões de *Auger* ou ainda raios X (ver figura 3.11). A imagem SEM da amostra é feita principalmente, a partir das energias detetadas dos eletrões retrodifundidos e dos eletrões secundários emitidos pela superfície.⁵⁷

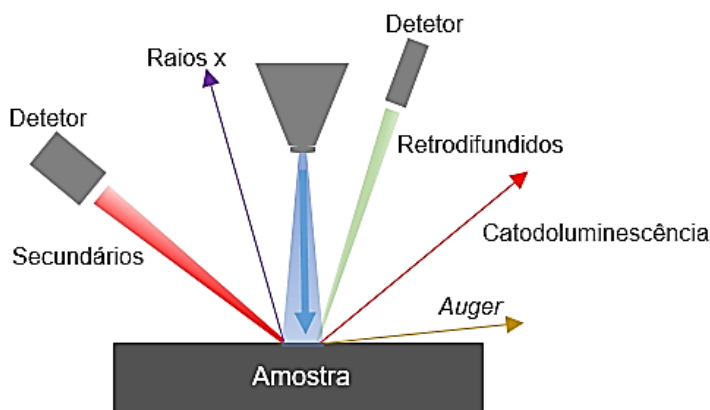


Figura 3.11 – Imagem ilustrativa da interação entre o feixe primário (azul) com os átomos da amostra, resultando em diversos fenómenos.

Neste trabalho foi utilizado o microscópio eletrónico de varrimento JEOL JSM-7001F do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, operando a 15 keV, de forma a obter imagens da superfície e da secção transversal dos filmes LbL produzidos. Uma vez que os filmes LbL não são condutores, foi necessário depositar um filme fino de crómio com aproximadamente 27 nm de espessura, de modo a evitar que o filme carregasse electrostaticamente.

O SEM possui a vantagem de permitir observar o perfil de corte das amostras e assim determinar com alguma precisão e rigor a espessura das camadas dos filmes finos que constituem os dispositivos desenvolvidos. A figura 3.12 (a) representa uma imagem SEM da secção transversal de um filme de $(\text{PAH/GO})_{20}/\text{Al}$ depositado num substrato de vidro com FTO, onde é possível ver as três camadas que compõem o dispositivo $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{20}/\text{Al}$.

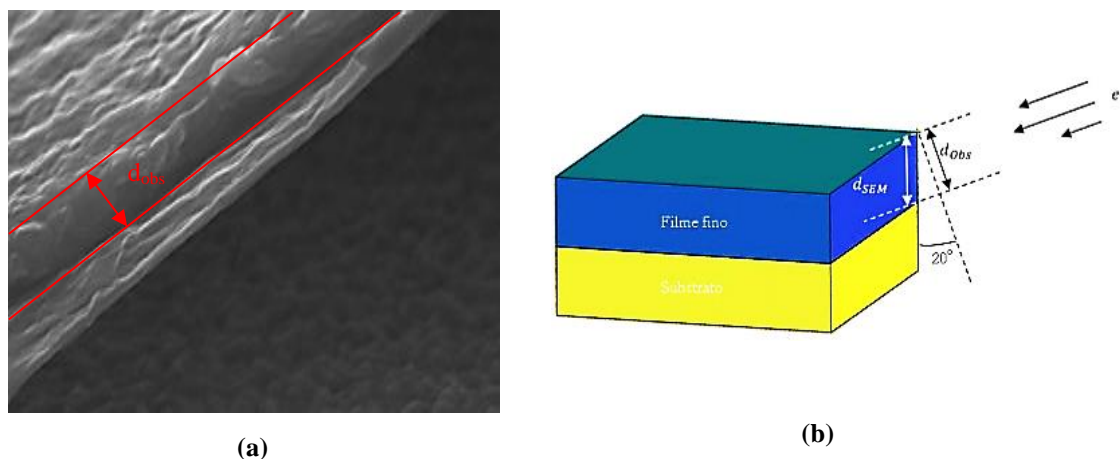


Figura 3.12 – (a) Imagem SEM da secção transversal de um dispositivo com a estrutura FTO/(PAH/GO)₂₀/Al. O marco a vermelho representa a espessura medida (observada); (b) Geometria presente no cálculo da espessura dos filmes finos através das imagens SEM (d_{SEM}) da secção transversal

Através da imagem SEM da secção transversal é possível estimar a espessura (d_{obs}) de cada uma das camadas que constituem o dispositivo. A espessura real (d_{SEM}) pode ser determinada, tendo em conta que a amostra encontra-se com uma inclinação de 70° em relação ao feixe de eletrões incidentes. Esta relação é explicada pela trigonometria observada na figura 3.12 (b), pela equação 3.15.

$$d_{SEM} = \frac{d_{obs}}{\cos 20^\circ} \quad (3.15)$$

3.6.3. Microscopia de força atômica

Uma das técnicas mais utilizadas na análise morfológica das superfícies dos filmes produzidos foi a microscopia de força atômica (AFM do inglês *Atomic Force Microscopy*). A técnica de AFM tem vindo a ser aplicada na caracterização de superfícies de matéria condensada mole, com particular incidência, na caracterização qualitativa e quantitativa da superfície de filmes finos, produzidos pela técnica de camada por camada^{47,58}. Os parâmetros estatísticos de rugosidade destaca-se como sendo um dos parâmetros fundamentais no estudo de superfícies de filmes automontados. A caracterização topográfica e a sua interpretação utilizando modelos teóricos de crescimento e análise fractal aplicados em filmes LbL, formam a base que explica o comportamento dos polieletrólitos em filme⁴⁷.

A técnica de AFM surgiu como consequência da invenção da microscopia de efeito de túnel (STM do inglês “*Scanning Tunneling Microscope*”) e consiste na obtenção de imagens topográficas através de um varrimento de uma ponta de prova e a superfície de uma amostra⁵⁹. O seu funcionamento tem como base no efeito de túnel observado na interação entre uma ponta de prova e

a superfície a ser analisada, numa distância de poucos nanómetros (0,2 – 10 nm). A ponta faz um varrimento na superfície da amostra (direções X e Y), numa área pré-definida, a uma distância controlada na direção Z. Um estágio de acionamento piezoelétrico (“*scanner*” ou “*piezo*”) é responsável pelos movimentos nas direções X,Y e Z.

A ponta de prova encontra-se sob uma barra flexível que faz o movimento no plano horizontal (X Y) sobre a superfície da amostra. Um feixe de luz é emitido por um laser, sendo de seguida refletido pela viga e detetado num fotodetector de 4 quadrantes. A posição em que o feixe atinge o fotodetector mede a posição da ponta abaixo da viga, variando consoante o relevo da superfície da amostra em estudo. As forças envolvidas na interação entre a ponta de prova e a amostra, afetam o modo como a ponta interage com a superfície. Quando a distancia entre a ponta e a superfície é grande, a força de interação é quase nula. À medida que a distância diminui para valores que variam entre os 1nm e os 10nm, a força torna-se atrativa e para distâncias além deste intervalo, a força torna-se repulsiva. Na região de forças atrativas o AFM funciona no modo não-contato e na repulsiva no modo contato.

A análise morfológica da superfície de uma amostra pode ser realizada medindo a rugosidade (suavidade/aspereza) que esta apresenta. Um dos parâmetros utilizados neste tipo de caracterização é a rugosidade média, (R_a , dada pela expressão 3.16), no entanto, dado ser um valor médio, este parâmetro é pouco utilizado por ser considerado pouco rigoroso. Assim, para medidas mais precisas de morfologia de uma superfície, o parâmetro mais utilizado é a rugosidade média quadrática, R_{rms} , definida pela expressão 3.17.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |h(x)| dx \quad (3.16)$$

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |h_i(x)|^2 dx} \quad (3.17)$$

Os filmes finos foram analisados num AFM *Agilent Technologies*, modelo *PicoScan* existente no laboratório do Instituto de Telecomunicações, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa. Neste trabalho foram adquiridas imagens em modo contacto com áreas de varrimento de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e o seu estudo foi feito utilizando o *software* de análise de superfícies, *Gwyddion*. A figura 3.13 representa esquematicamente o funcionamento de um microscópico de força atómica.

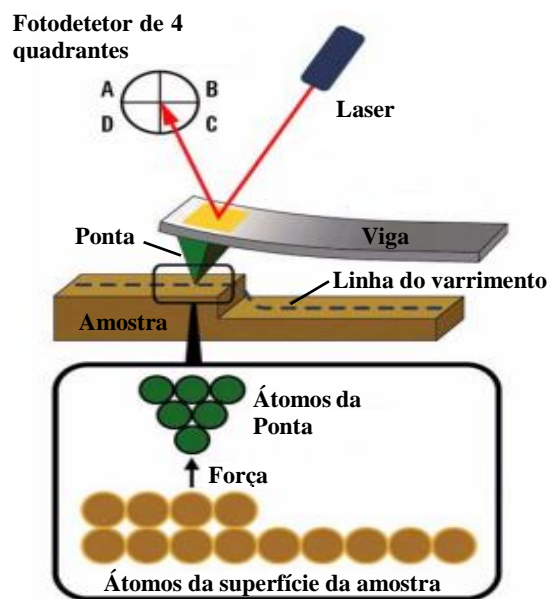


Figura 3.13 – Representação esquemática dos princípios de um microscópio de força atômica (Adaptado da referência 52).



Crescimento de filmes PAH/GO

Este capítulo aborda o estudo de caracterização do crescimento dos filmes finos de GO e de PAH/GO depositados através das técnicas de derramamento e de camada por camada, respectivamente. A monitorização do crescimento dos filmes foi efetuada através de técnicas de espectroscopia de UV–Vis, VUV e FTIR.

4.1. Caracterização do GO

4.1.1. Espectroscopia de ultravioleta visível

A caracterização das bandas de absorção do GO foi efetuada através de espectroscopia de UV–Vis. A figura 4.1 exibe o espectro típico de uma solução aquosa de GO (3×10^{-6} M) obtida por espectroscopia de UV–Vis. Foram efetuados ajustes utilizando componentes gaussianas, de modo a que o comprimento de onda característico de cada banda de absorção, bem como a sua largura à meia altura (FWHM, do inglês “*Full width at half maximum*”) fossem determinados. Deste modo, observou-se que o GO apresenta duas bandas, uma de máxima absorção no comprimento de onda característico de 229 nm e outra de menor intensidade nos 306 nm. A banda nos 229 nm é atribuída a uma transição do tipo $\pi-\pi^*$ e encontra-se associada às transições eletrónicas nas ligações C–C e C=C do anel aromático, enquanto que a banda nos 306 nm, encontra-se relacionada com transições $n-\pi^*$ da ligação C=O, estando estes resultados de acordo com a literatura^{45,60}. Na tabela 4.1 encontram-se resumidas as posições das bandas de absorção da solução aquosa de GO, as FWHM de cada banda, bem como os tipos de transições eletrónicas envolvidas.

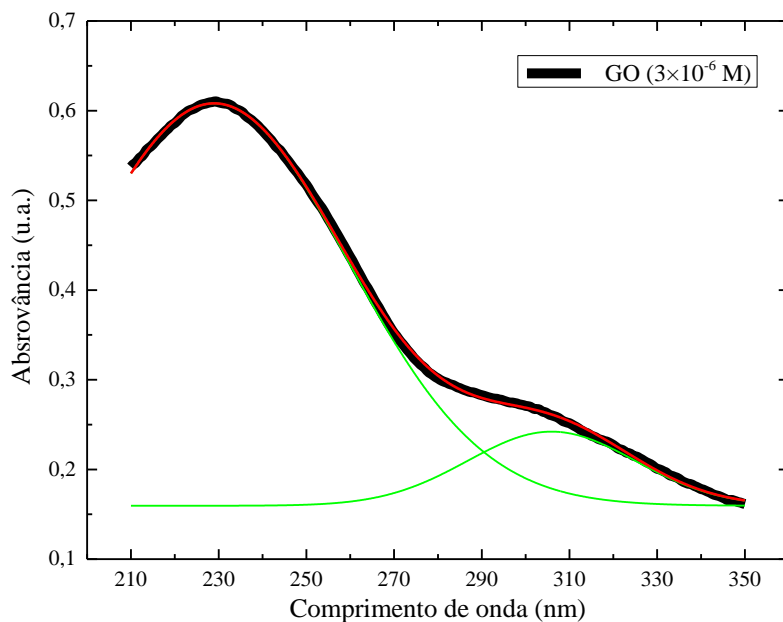


Figura 4.1 – Espectro de absorção de uma solução aquosa de GO (3×10^{-6} M), obtida através de espectroscopia de UV–Vis. As linhas a verde correspondem às componentes gaussianas do ajuste efetuado e a linha a vermelho é o acumulativo deste ajuste.

Tabela 4.1 – Posição das bandas, largura a meia altura e respetivas designações dos tipos de transições electrónicas do GO.

Posição das bandas (nm)	FWHM (nm)	Transições electrónicas
$229,0 \pm 0,1$	$72,2 \pm 0,3$	Transição $\pi-\pi^*$ nas ligações C–C e C=C do anel aromático ^{45,60} .
$306,0 \pm 0,2$	$45,0 \pm 0,7$	Transições $n-\pi^*$ na ligação C=O ^{45,60} .

Com o objetivo de determinar o coeficiente de absorção (ϵ) do GO, efetuaram-se medidas de espectroscopia de UV–Vis de soluções aquosas de GO com diferentes concentrações (Figura 4.2). Verificou-se que a intensidade da absorção dos espectros aumenta com o aumento da concentração das soluções de GO, havendo uma saturação do aparelho de medida na análise da solução com concentração de 1×10^{-2} M, nos comprimentos de onda inferiores a 330 nm.

A partir dos espectros das soluções de GO, obtidos para concentrações de 3×10^{-6} M e 9×10^{-6} M, apresentadas na figura 4.2, foi possível estimar os coeficientes de absorção para os seguintes comprimentos de onda: 200 nm, 229 nm, 306 nm, 400 nm e 600 nm. O *inset* da figura 4.2 representa as absorvâncias para cada comprimento de onda em função da concentração, bem como o ajuste dos pontos experimentais a uma reta que passa pela origem. Recorrendo à lei de Lambert – Beer e

considerando o percurso ótico, que corresponde à largura da cuvete que é de 1 cm, determinou-se através do ajuste efetuado, os coeficientes de absorção para as soluções de GO apresentados na tabela 4.2.

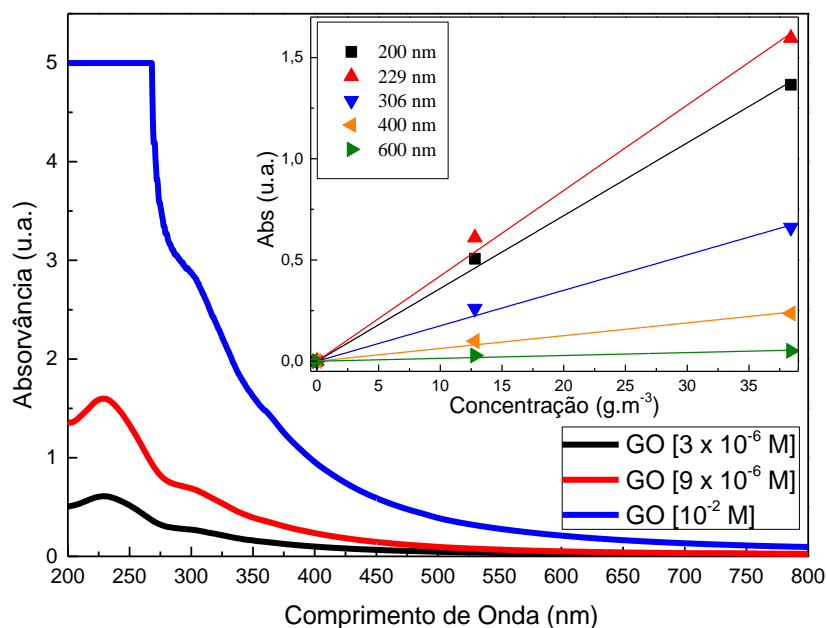


Figura 4.2 – Ilustração dos espectros de absorção de soluções aquosas de GO com concentrações de 3×10^{-6} M, 9×10^{-6} M e 1×10^{-2} M, utilizando espectroscopia de UV-Vis. *Inset* Gráfico das absorvâncias de diferentes comprimentos de onda em função da concentração das soluções aquosas do GO.

Tabela 4.2 – Comprimentos de onda e respectivos coeficientes de absorção, das soluções de GO com diferentes concentrações.

Comprimentos de Onda (nm)	Coefficiente de Absorção, ϵ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
200	$3,60 \pm 0,09$
229	$4,2 \pm 0,2$
306	$1,80 \pm 0,07$
400	$0,60 \pm 0,03$
600	$0,10 \pm 0,02$

4.1.2. Espectroscopia de ultravioleta de vácuo

As bandas de absorvância do GO, também foram caracterizadas para comprimentos de onda inferiores a 200 nm, através de espectroscopia de VUV. Com base em pesquisas bibliográficas, verificou-se que, as bandas de GO foram identificadas pela primeira vez neste trabalho.

Na figura 4.3 encontra-se ilustrado o espectro de absorção VUV de um filme de GO, obtido através do derramamento de 0,12 mL de GO puro, num substrato de CaF_2 . A este espectro, foram efetuados ajustes com gaussianas, que permitiram encontrar as bandas de absorção nesta região de comprimentos de onda. Os ajustes obtidos encontram-se também representados no gráfico e permitiram concluir, que o espectro VUV do GO apresenta quatro bandas nos comprimentos de onda, 146 ± 4 ; 210 ± 20 ; $247,3 \pm 0,2$ e $299,1 \pm 3,8$ nm. A banda de máxima absorção que se encontra-se localizada nos 247,3 nm pode ser associada a transições do tipo $\pi-\pi^*$ do anel aromático (benzeno)⁵¹. Relativamente à banda localizada nos 146 nm encontra-se relacionada com transições do tipo $\pi-\pi^*$ do grupo carbonilo (aldeídos e cetonas)⁵¹. O pico localizado nos 210 nm encontra-se associado a uma transição do tipo $\pi-\pi^*$ do anel aromático (fenol)⁵¹ ou ainda a uma transição $n-\pi^*$ do grupo carboxílico⁵¹. A banda a 299,1 nm é resultado de uma transição do tipo $n-\pi^*$ do grupo carbonilo⁵¹. Na tabela 4.3 apresentam-se as posições das bandas de absorção detetadas no espectro VUV de GO, bem como as respetivas FWHM e as atribuições das transições eletrónicas envolvidas.

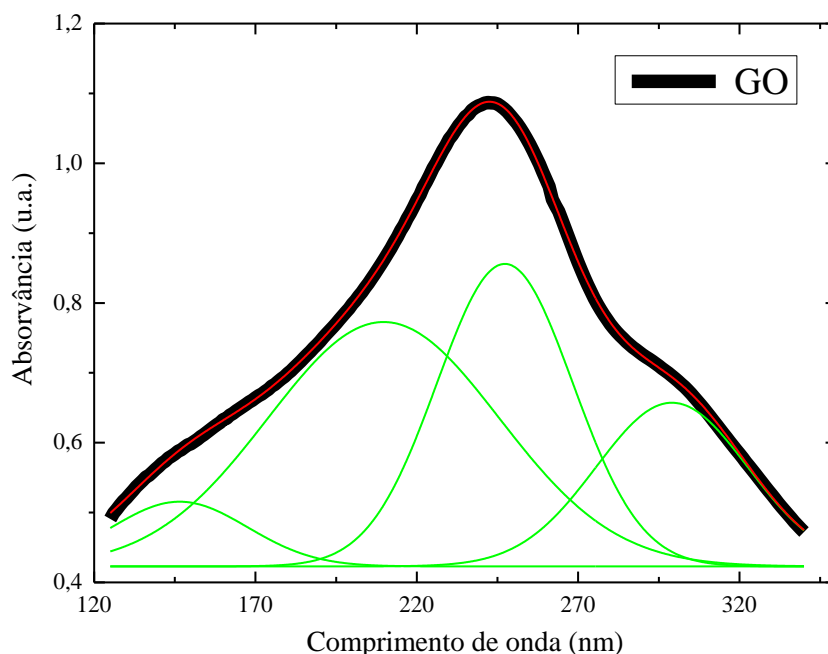


Figura 4.3 – Espectro de absorção VUV de um filme *cast* de GO puro, depositado sobre um substrato de CaF_2 . A vermelho o acumulativo dos ajustes efetuados.

Tabela 4.3 – Posição das bandas de absorção, larguras a meia altura e respectivas atribuições das transições eletrônicas ocorridas do espectro VUV do filme de GO puro.

Posição das bandas (nm)	Posição das bandas (eV)	FWHM (nm)	Transições Eletrônicas
146 ± 4	$8.49 \pm 0,3$	$49,5 \pm 10,1$	$\pi-\pi^*$ do grupo carbonilo (aldeídos e cetonas) ⁵¹
210 ± 20	$5.9 \pm 0,1$	$84,4 \pm 49,0$	$\pi-\pi^*$ do anel aromático (fenol) ⁵¹ ou ainda $n-\pi^*$ do grupo carboxílico ⁵¹
$247,3 \pm 0,2$	$5,01 \pm 0,8$	$49,5 \pm 5,1$	$\pi-\pi^*$ do anel aromático (benzeno) ⁵¹
$299,1 \pm 3,8$	$4,14 \pm 0,1$	$55,4 \pm 3,2$	$n-\pi^*$ do grupo carbonilo ⁵¹

4.2. Caracterização de filmes de PAH/GO

4.2.1. Espectroscopia de ultravioleta visível

Através da técnica de LbL, produziram-se filmes utilizando soluções aquosas com PAH e GO, com concentrações de 1×10^{-2} M, que foram depositados em substratos de quartzo previamente lavados com solução “piranha”, tal como descrito no capítulo 3. O tempo de adsorção para cada camada foi de 1 minuto, e os filmes foram preparados com 20 bicamadas. Desta forma, e por uma questão de simplicidade a estrutura do filme LbL passa a ser escrita como (PAH/GO)₂₀.

Na figura 4.4 encontra-se representado o espectro de absorção de (PAH/GO)₂₀, obtido por espectroscopia de UV-Vis. Pela análise do espectro, observou-se que este exhibe praticamente os mesmos picos de absorção que o GO, uma vez que como já referido, o PAH não possui absorvância significativa nesta região do espectro. Ajustes efetuados recorrendo a funções gaussianas, revelaram que não houve desvios significativos das bandas de absorção do filme de PAH/GO em relação às obtidas no GO (229 e 306 nm). O (PAH/GO)₂₀ apresenta uma banda a 227 nm, um desvio de 2 nm para o sentido do azul (*blue shift*), e outra a 307 nm, apresentando um desvio de 1 nm para o sentido do vermelho (*red shift*). Estes pequenos desvios podem estar associados com a interação eletrostática entre os grupos funcionais com cargas positivas do PAH (NH₃⁺) e os com cargas negativas do GO (COOH⁻)⁶¹. Além disso, estes desvios podem também estar relacionados com a formação de agregados de GO⁶².

Segundo Ferreira *et al.* (2007)⁴⁷, a agregação de moléculas pode estar relacionada com os desvios nos comprimentos de onda a que as moléculas absorvem, uma vez que as propriedades elétricas apresentadas por moléculas agregadas é diferente das que se encontram em cadeias isoladas⁴⁷. Os desvios para o sentido do vermelho estão associados a agregados do tipo J e os para a região do azul com os agregados do tipo H. Na tabela 4.4 encontra-se de forma resumida, a posição dos picos de absorção, as FWHM, os desvios nos comprimentos de onda que ocorreram e as origens destes desvios.

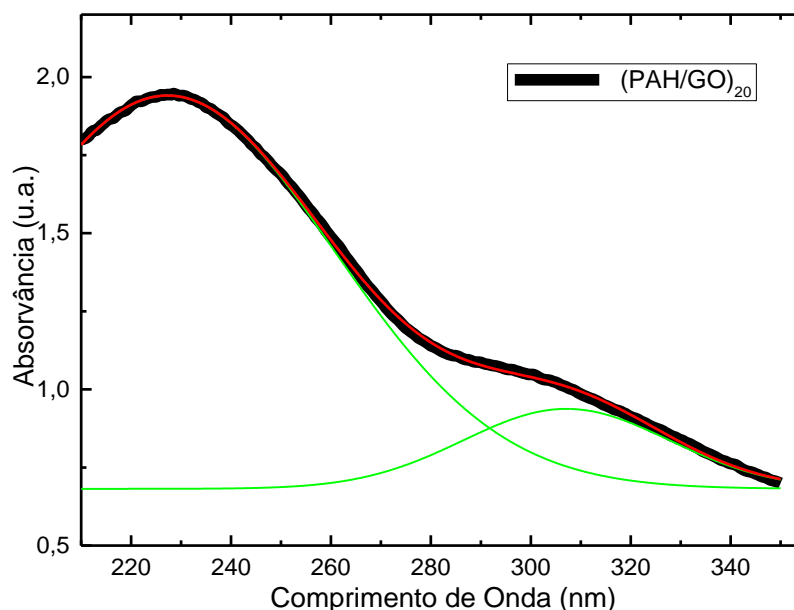


Figura 4.4 – Espectro de absorção do filme de (PAH/GO)₂₀ utilizando espectroscopia de UV-Vis. As linhas a verde correspondem às componentes gaussianas dos ajustes efetuados, revelando uma banda de máxima absorção nos 227,3 nm e uma banda de menor intensidade nos 307,2 nm.

Tabela 4.4 – Posição das bandas do (PAH/GO)₂₀, com as respectivas FWHM, os desvios nos comprimentos de onda ocorridos, bem como as origens destes desvios.

Posição das bandas (nm)	FWHM (nm)	Desvios (<i>Shift</i>) (nm)
227,3 ± 0,1	78,6 ± 0,3	Azul (2 nm)
307,2 ± 0,2	48,6 ± 0,7	Vermelho (1 nm)

A monitorização do crescimento sequencial de um filme LbL de PAH/GO foi efetuada através de espectroscopia de UV-Vis (Figura 4.5), sendo assim possível determinar a quantidade de massa de GO adsorvida por bicamada, no substrato de quartzo. As medidas foram realizadas analisando-se a 1^a bicamada, seguindo-se a 2^a bicamada, e daí em diante as medidas foram efetuadas a cada bicamada par (2, 4, 6, ..., 20). Os espectros de absorção do PAH/GO da figura 4.5 apresentam uma linearidade no crescimento do filme, visível na banda de maior absorção a 227 nm. Esta linearidade pode ser verificada no *inset* da figura 4.5, onde encontram-se representados os valores da absorvância da banda de máxima absorção a 227 nm e da banda de menor intensidade a 307 nm, em função do número de bicamadas depositadas num substrato de quartzo. O ajuste linear efetuado aos pontos experimentais, com uma reta a passar na origem, apresenta um declive de $0,090 \pm 0,003$ ($R^2 = 0,990$) para a banda situada a 227 nm e de $0,041 \pm 0,001$ ($R^2 = 0,993$) para a banda a 307 nm. A linearidade

verificada pode significar que o processo de crescimento aconteceu de forma uniforme, ou seja que a mesma quantidade de material foi adsorvida por bicamada. Com base nestes resultados pode-se, determinar a massa de GO adsorvida por unidade de área de cada bicamada e também assim prever que as espessuras dos filmes é proporcional ao número de bicamadas e deste modo controlar a espessura dos filmes com uma certa precisão.

A partir dos resultados obtidos, determinou-se então a quantidade de GO adsorvida por bicamada (Γ), e para tal efetuou-se a razão entre o declive do ajuste efetuado, na banda de máxima absorção a 227 nm (declive = $0,090 \pm 0,003$) e o coeficiente de absorção do GO na banda a 229 nm ($\epsilon_{229} = 4,20 \pm 0,13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$):

$$\Gamma = \frac{\text{declive do ajuste}}{2\epsilon} \quad (4.1)$$

O fator 2 presente na equação 4.1 resulta do facto de que na produção de um filme LbL com um determinado número de bicamadas, é depositado sempre o dobro dessas bicamadas no substrato. Deste modo, a quantidade de GO adsorvida por unidade de área foi de $10,7 \pm 0,1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$.

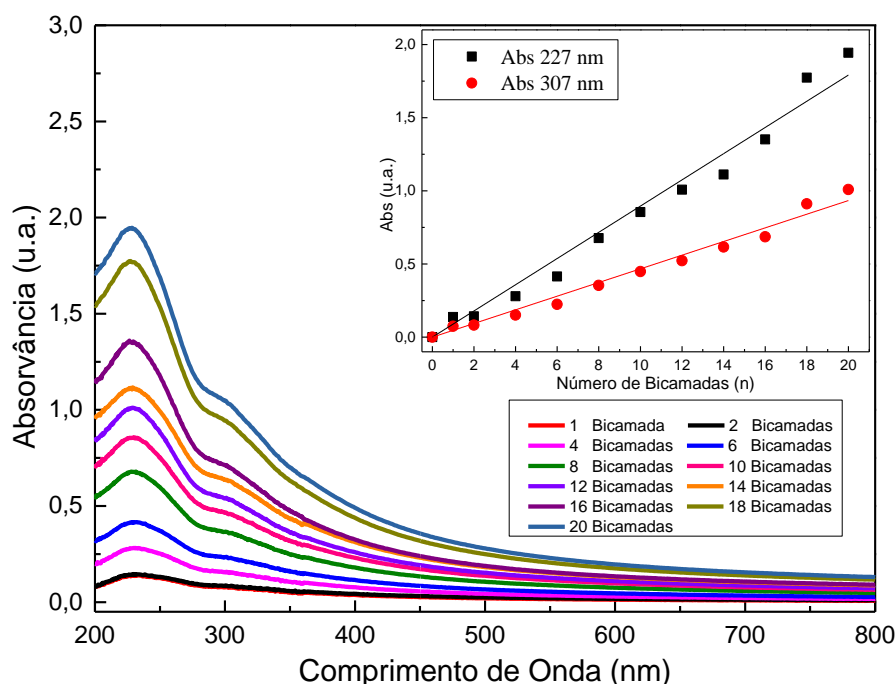


Figura 4.5 – Espectros de absorção UV–Vis para as diferentes bicamadas de um filme LbL de PAH/GO, preparado a partir de soluções aquosas de PAH e GO com concentrações de 10^{-2} M . *Inset*: Relação entre a absorvância nas bandas a 227 nm e a 307 nm em função do número de bicamadas, n.

Uma vez que as moléculas que compõem os filmes de PAH/GO, absorvem somente energias com comprimentos de onda inferiores a 400 nm, e tendo em conta que materiais orgânicos sob

irradiação UV, de forma constante, têm tendência a degradarem-se com efeitos a nível molecular, avaliou-se até que ponto este tipo de irradiação provoca degradação nos filmes LbL de PAH/GO produzidos. Deste modo, procedeu-se à irradiação de filmes de (PAH/GO)₂₀ num comprimento de onda fixo (254 nm), durante 13 horas. Os espectros UV-Vis de uma amostra de (PAH/GO)₂₀ antes e depois de ser irradiada, nas condições acima descritas encontram-se ilustrados na figura 4.6. Após as 13 horas de irradiação verificou-se que a banda localizada nos 307 nm (Tabela 4.4), deixou de ser visível. Sabendo que o GO pode ser desoxidado, e transformado em GO reduzido (RGO), através da irradiação com luz UV. O desaparecimento da banda a 307 nm pode então estar associada a uma quebra nas ligações C=O⁶³.

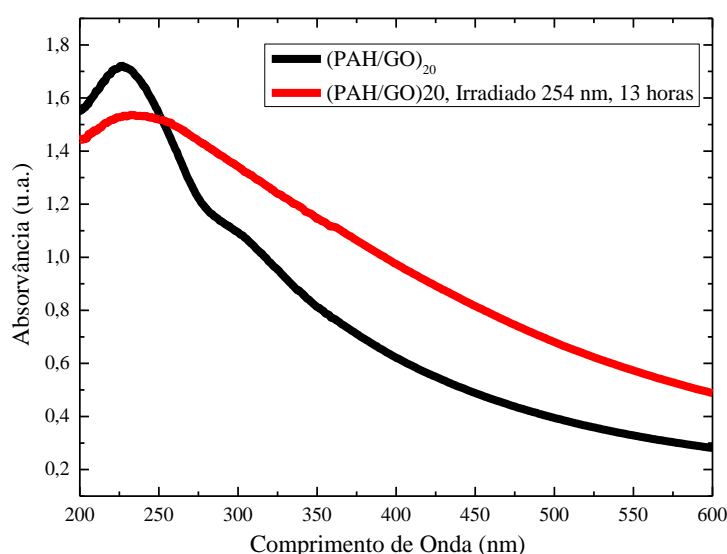


Figura 4.6 – Espectro UV-Vis de um filme (PAH/GO)₂₀ antes e depois de ser irradiado, nos 254 nm, durante 13 horas.

4.2.2. Espectroscopia de ultravioleta de vácuo

A caracterização das bandas de absorvância de filmes de PAH/GO foi efetuada também através da espectroscopia de VUV entre 125 e 340 nm. Na figura 4.7 (a) encontra-se ilustrado o espectro de um filme de (PAH/GO)₁₀, depositado num substrato de CaF₂. Nesta região já é possível observar a contribuição das bandas de absorção do PAH no espectro do (PAH/GO)₁₀. O espectro da figura 4.7 (a) foi deconvoluído em três gráficos representados em (b), (c) e (d). De seguida, efetuou-se um ajuste através de componentes gaussianas aos espectros, de modo a que fosse possível encontrar as posições dos comprimentos de onda característicos. Na figura 4.7 (b) identificou-se duas bandas, uma nos 127,8 nm e outra nos 149,2 nm. Para a banda nos 127,8 nm, não se conseguiu encontrar nenhuma transição a ela associada. Já a banda nos 149,2 nm encontra-se associada a transições do tipo $\pi-\pi^*$ do grupo carbonilo (aldeídos e cetonas)⁵¹. O pico de pouca intensidade a 178 nm, apesar

de não ter sido possível efetuar o ajuste através dos parâmetros gaussianos, foi identificado como sendo uma das bandas do PAH/GO e ocorre devido a transições eletrônicas do tipo n_N-3_{PA} de pares de elétrons solitários do azoto para orbitais do mesmo tipo (amina)⁴⁶ e a transições $n-\sigma^*$ do grupo carbonilo (aldeídos e cetonas)⁵¹. Através da análise da figura 4.7 (c), foi possível identificar uma banda nos 196,1 nm, que corresponde a transições do tipo n_N-3_{SA} ⁴⁶ e ainda a transições do tipo $\pi-\pi^*$ do anel aromático (fenol)⁵¹ e/ou a transições do tipo $n-\pi^*$ do grupo carboxílico⁵¹. A banda nos 199,1 nm pode ser atribuída a transições do tipo $\pi-\pi^*$ do anel aromático (benzeno)⁵¹. A figura 4.6 (d) exibe duas bandas situadas a 225,3 e a 305,1 nm e resultam de transições do tipo $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ do grupo carbonilo, respetivamente⁵¹. Os resultados obtidos a partir do ajuste de funções gaussianas aos espectros de VUV encontram-se sintetizados na tabela 4.5.

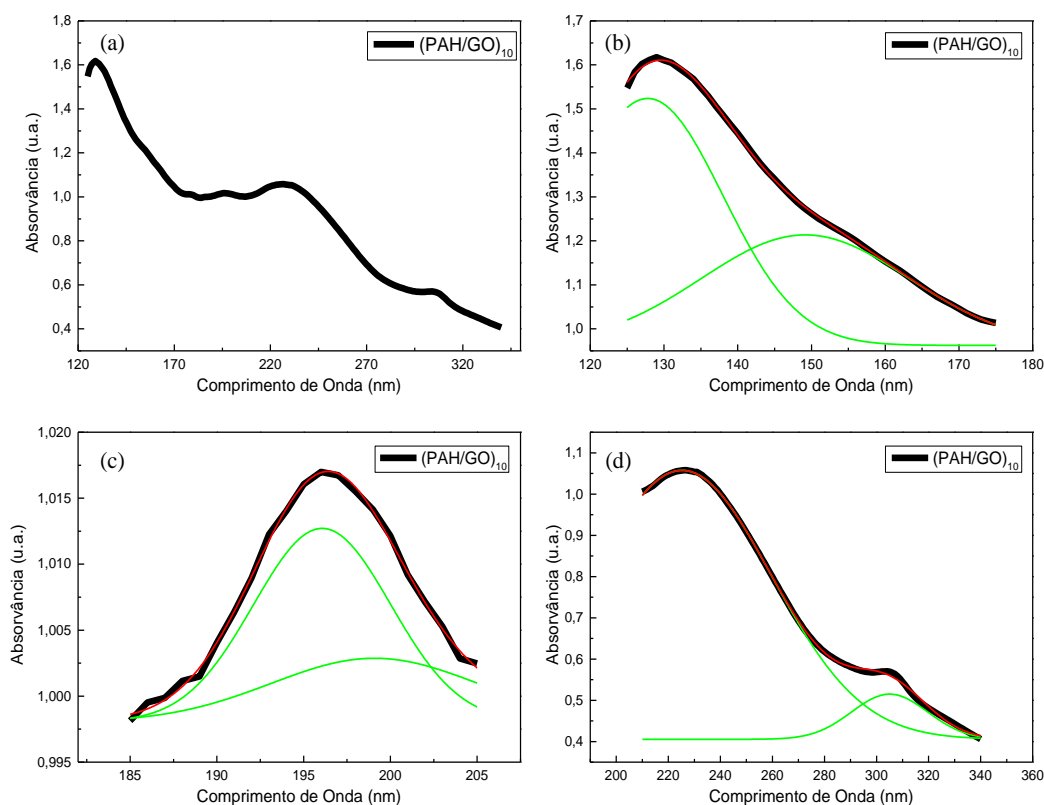


Figura 4.7 – Espectro de absorção VUV de um filme de (PAH/GO)₁₀ depositado sobre um substrato de CaF₂. O espectro completo do (PAH/GO)₁₀ encontra-se ilustrado em (a), com os picos característicos entre os 125 – 175 nm, 185 – 205 nm e entre os 210 – 340 nm ilustrados em (b), (c) e (d), respetivamente. O ajuste das componentes gaussianas encontra-se representado a verde e a vermelho o acumulativo do ajuste efetuado.

Tabela 4.5 – Posição dos picos do espectro do filme LbL de (PAH/GO)₁₀, ilustrado na figura 4.7, com as respectivas larguras a meia altura e tipos de transições eletrônicas ocorridas.

Posição das bandas (nm)	Posição das bandas (eV)	FWHM (nm)	Transições eletrônicas
127,8 ± 0,4	9,7	24,0 ± 0,8	N/D*
149,2 ± 2,3	8,3	33,2 ± 4,1	$\pi-\pi^*$ do grupo carbonilo (aldeídos e cetonas) ⁵¹ . (Contribuição do GO)
178,0 ± 1	7	---	n_N-3_{PA} de pares de elétrons solitários do nitrogênio para orbitais do mesmo tipo (amina) ⁴⁶ ; $n-\sigma^*$ do grupo carbonilo (aldeídos e cetonas) ⁵¹ . (Contribuição do PAH e GO)
196,1 ± 0,7	6,3	9,3 ± 2,2	Atribuído a transições n_N-3_{SA} (amina) ⁴⁶ ; $\pi-\pi^*$ do anel aromático (fenol) ⁵¹ ; $n-\pi^*$ do grupo carboxílico ⁵¹ . (Contribuição do PAH e do GO)
199,1 ± 8,7	6,2	14,1 ± 6,9	$\pi-\pi^*$ do anel aromático (benzeno) ⁵¹ . (Contribuição do GO)
225,3 ± 0,1	5,5	81,2 ± 0,4	$\pi-\pi^*$ do grupo carbonilo ⁵¹ . (Contribuição do GO)
305, 1 ± 0,2	4,1	34,4 ± 0,7	$n-\pi^*$ do grupo carbonilo ⁵¹ . (Contribuição do GO)

*N/D – Não definido.

O crescimento de filmes LbL de PAH/GO depositados sobre substratos de CaF₂ foi também analisado recorrendo a espectroscopia de VUV. Os espectros de absorção obtidos para filmes de PAH/GO com diferentes bicamadas (Figura 4.8 (a)), exibem uma linearidade no crescimento do filme. Esta linearidade é confirmada pelo *inset* da figura 4.8 (a), que relaciona a absorvância nas bandas a 128, 224 e 304 nm com o aumento do número de bicamadas. Aos resultados obtidos, foram efetuados ajustes com uma reta a passar pela origem, com a banda a 128 nm a apresentar um declive de $0,18 \pm 0,02$ ($R^2 = 0,977$), a banda a 224 nm um declive de $0,12 \pm 0,01$ ($R^2 = 0,984$) e a banda a 304 nm de $0,07 \pm 0,01$ ($R^2 = 0,965$). A linearidade exibida pode significar que aproximadamente a mesma quantidade de material foi adsorvida por bicamada e que o crescimento sequencial das bicamadas é uniforme.

Foi também efetuada a comparação entre o crescimento linear da banda a 227 nm observada no filme de PAH/GO, depositado sobre quartzo e da banda a 224 nm do mesmo filme, depositado sobre CaF₂, obtidos através de espectroscopia de UV-Vis e VUV, respetivamente. Através da figura 4.8 (b) observa-se que a partir da 2ª bicamada, os substratos de CaF₂ adsorvem maior quantidade de material.

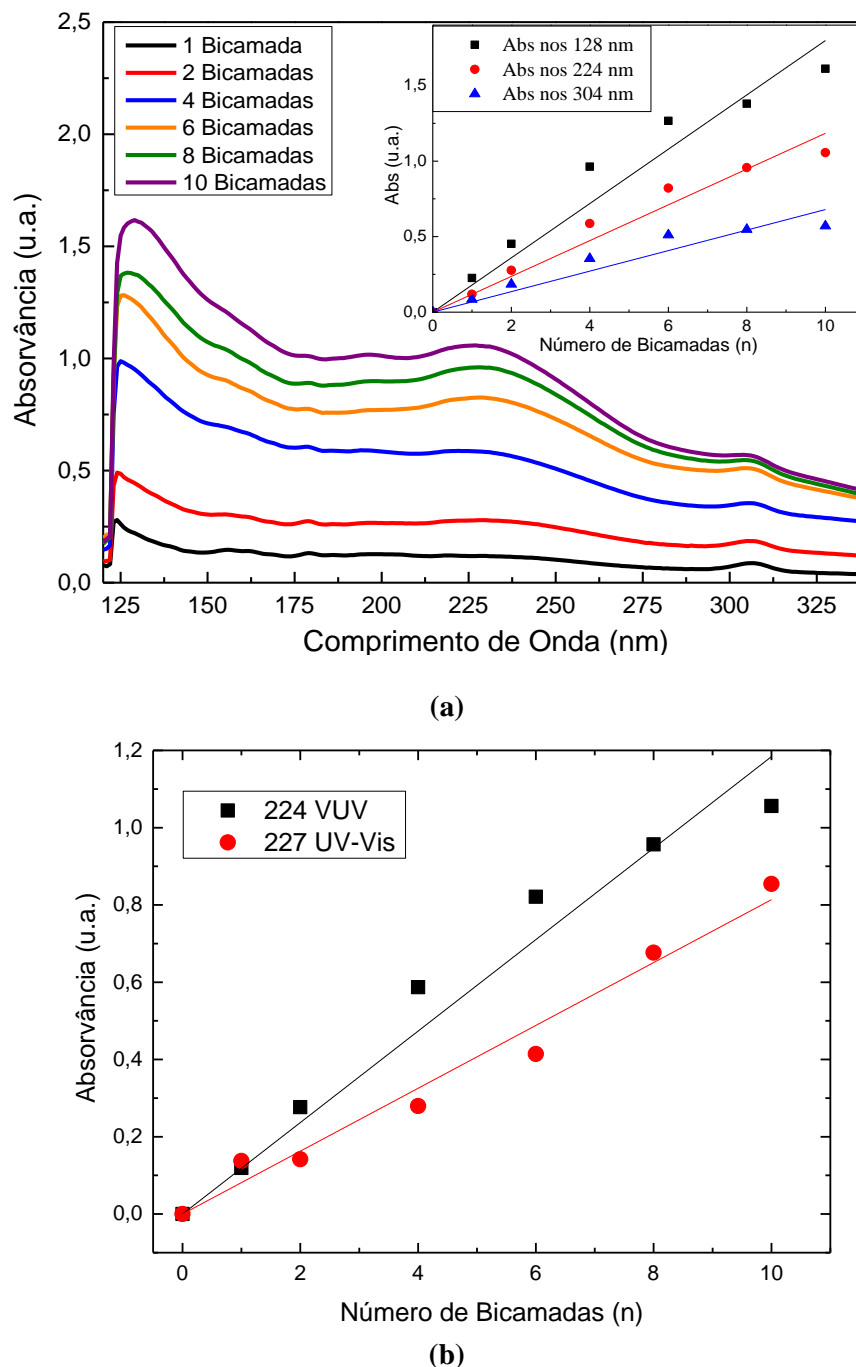


Figura 4.8 – (a) Espectros de absorção VUV para diferentes bicamadas de um filme LbL de PAH/GO depositado sobre substrato de CaF_2 , até um máximo de 10 bicamadas. *Inset*: Absorvância nas bandas a 128 nm, 224 nm e 304 nm em função do número de bicamadas, N . (b) Absorvância em função do número de bicamadas para as bandas a 224 nm e a 227 nm, obtidos por espectroscopia de VUV e UV-Vis respectivamente.

Uma vez que se verificou uma certa degradação dos filmes LbL de $(\text{PAH/GO})_{20}$ após 13 horas de irradiação a 253 nm tal como descrito no ponto 4.2.1, decidiu-se fazer a mesma avaliação para os filmes de $(\text{PAH/GO})_{10}$ no comprimento de onda 140 nm durante 13 horas. Na figura 4.9 encontram-se ilustrados os espectros VUV da amostra de $(\text{PAH/GO})_{10}$, antes e depois de ser irradiada, nas

condições acima descritas. Através da análise dos espectros, verificou-se que não ocorreram alterações significativas após prolongada irradiação com UV. Isto indica que não houve danos aparentes nas estruturas moleculares que compõem os filmes de PAH/GO. A ausência de oxigênio e/ou humidade no ambiente onde foram realizadas as medidas (alto vácuo), permitiram estes resultados. Portanto, é então possível afirmar que a técnica VUV pode ser utilizada na caracterização deste tipo de heteroestruturas orgânicas sem haver riscos aparentes de degradação.

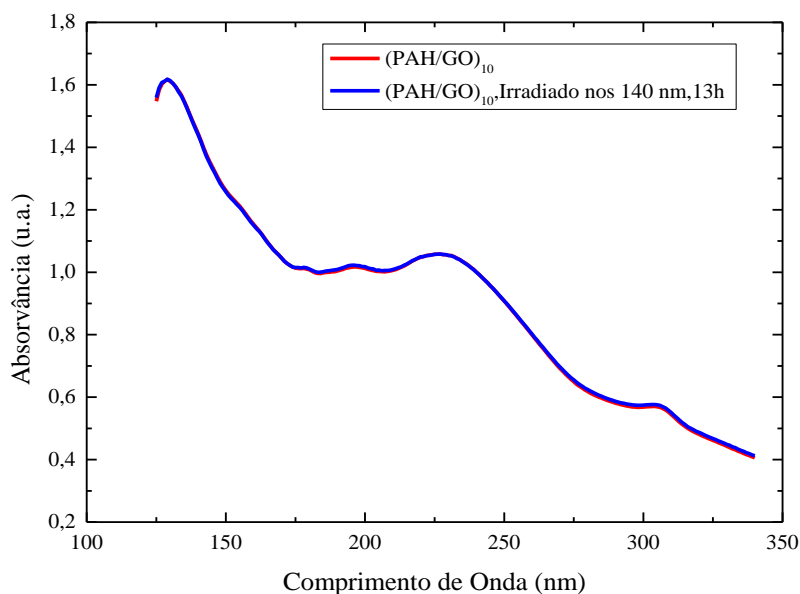


Figura 4.9 – Espectros de absorção VUV do filme LbL de (PAH/GO)₁₀ antes de ser irradiado (linha a vermelho) e depois de ser submetido a irradiação UV no comprimento de onda fixo de 140 nm, durante 13 horas (linha a azul).

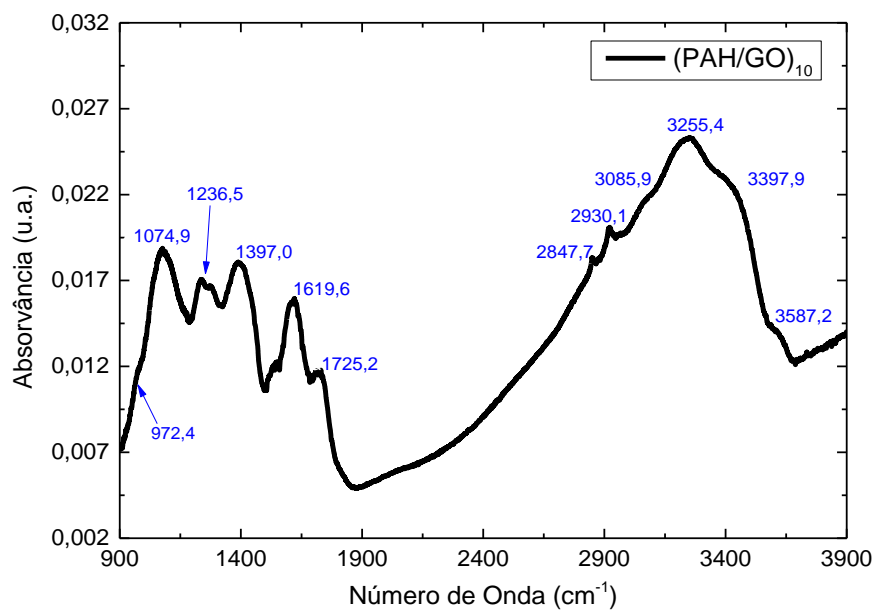
4.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

No espectro de absorção FTIR do (PAH/GO)₁₀ da figura 4.10 (a), é possível identificar bandas com picos de absorção com diferentes intensidades. Cada uma dessas bandas corresponde a um modo de vibração, que por sua vez encontra-se associada aos diferentes grupos funcionais das moléculas que compõem o filme. Recorrendo a literatura, efetuou-se a identificação dos diferentes modos de vibração, que correspondem aos picos da absorção observados no espectro.

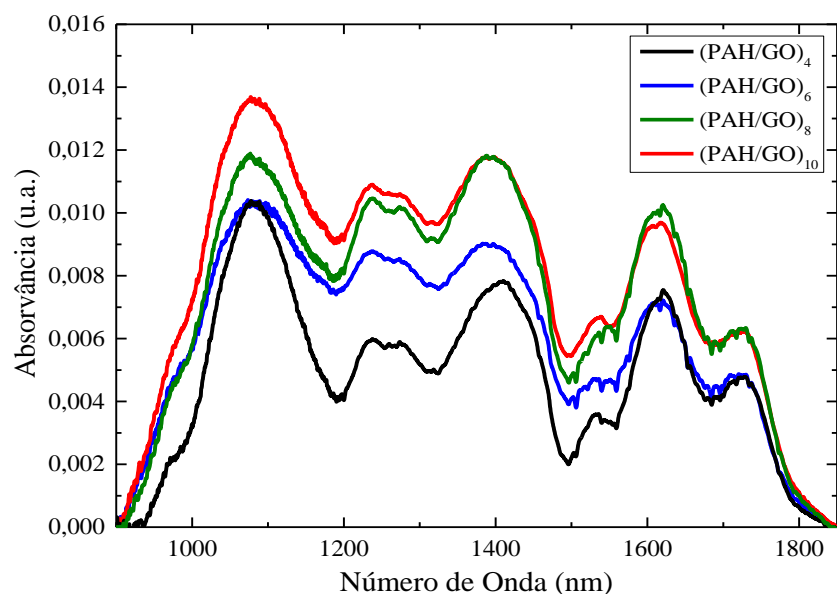
Do espectro observou-se que o PAH/GO possui uma banda localizada nos 972 cm⁻¹ que está associada com os modos vibracionais R-CH=CH₂ (PAH, 920 – 990 cm⁻¹) e outra nos 1074,9 cm⁻¹ que encontra-se associada ao estiramento na ligação C-N (PAH), para além das contribuições das vibrações de estiramento na ligação C-O do grupo epóxido C-O-C (GO) e vibrações na ligação C-OH do grupo carboxilo COOH (GO). As bandas situadas em 1236,5 cm⁻¹, 1272 cm⁻¹ e 1343 cm⁻¹ possuem origem nas vibrações de estiramento assimétrico do grupo epóxido C-O-C (GO). A banda

nos $1236,5\text{ cm}^{-1}$ ainda depende das vibrações de estiramento na ligação C–OH e a banda situada nos 1343 cm^{-1} também pode ser atribuída ao grupo carbonato. A existência da banda nos $1397,0\text{ cm}^{-1}$, é derivada das deformações O–H do grupo funcional C–OH (GO) e das vibrações devido às deformações simétricas da ligação $\text{CH}_2\text{--N}^+\text{H}_3$ (PAH). As bandas correspondentes a $1548,6\text{ cm}^{-1}$ e $1574,7\text{ cm}^{-1}$ estão associadas ao grupo sp^2 hibridizado nas ligações C=C no plano vibracional (GO) e principalmente com a torção na oscilação do N–H e a vibração no estiramento C–N do grupo dos carbonatos (PAH). Em $1619,6\text{ cm}^{-1}$ os modos de vibração estão relacionadas com o estiramento na ligação C=C do anel aromático, as vibrações C=O nos grupos cetônicos (GO), as vibrações devido a torção nas ligações N–H no grupo das aminas primárias e também com as vibrações de estiramento dos grupos carbonatos. Os modos vibracionais na banda nos $1725,2\text{ cm}^{-1}$ estão atribuídas ao estiramento C=O do grupo carbonilo e às vibrações do grupo carboxilo COOH. Já as bandas que correspondem a $2847,7\text{ cm}^{-1}$ e a $2930,1\text{ cm}^{-1}$ estão atribuídas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do C–H (CH_2), respetivamente (PAH). A banda situada em $3085,1\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com vibrações de estiramento assimétrico N–H, do grupo --NH^+_3 (PAH) e a que se encontra nos $3255,9\text{ cm}^{-1}$ é devido ao estiramento O–H no grupo hidroxilo nomeadamente fenol, C–OH (GO). Por fim, as bandas a $3397,9\text{ cm}^{-1}$ e a $3587,2\text{ cm}^{-1}$ estão associadas ao estiramento O–H no grupo hidroxilo nomeadamente fenol, C–OH, que também são atribuídas aos grupos COOH e H_2O . A posição das bandas, com os respetivos números de onda, bem como atribuição feita para os modos de vibração e a comparação com a literatura, encontram-se resumidas na tabela 4.6.

Na figura 4.10 (b) encontra-se ilustrado o crescimento sequencial de diferentes filmes de PAH/GO, depositados sobre substratos de CaF_2 , obtido através de espectroscopia de FTIR. As medidas foram efetuadas entre 900 e 1850 cm^{-1} , para a 4^a, 6^a, 8^a e 10^a bicamada. Através dos espectros FTIR obtidos, verifica-se que o crescimento do filme não é homogéneo, sendo principalmente explícito na banda perto dos 1600 cm^{-1} . Esta não homogeneidade no crescimento encontra-se demonstrada através de imagens de microscopia ótica no ponto 5.1. O facto dos filmes utilizados para as análises FTIR terem sido anteriormente utilizados, para efetuar medidas de VUV, pode estar relacionado com uma possível danificação destes filmes. Isto pode, portanto estar relacionada com a quase linearidade observada. Outro aspeto a ter em conta prende-se com o facto, de se medirem diferentes filmes depositados em CaF_2 e com isso, as regiões analisadas podem ter sido diferentes.



(a)



(b)

Figura 4.10 – (a) Espetros FTIR do crescimento de um filme de PAH/GO depositado sobre substrato de CaF₂, com as medidas a serem efetuadas na 4^a, 6^a, 8^a e 10^a bicamada. (b) Espectro FTIR do (PAH/GO)₁₀, com algumas das bandas representadas.

Tabela 4.6 – Posição das bandas apresentadas no espectro FTIR de (PAH/GO)₁₀, produzido pela técnica de LbL sobre substratos de CaF₂, e as respectivas designações dos modos de vibração ocorridos.

Posição das Bandas (cm ⁻¹)	Tipos de Ligação (Modos Vibracionais)	Literatura (cm ⁻¹)
972	Modos vibracionais R-CH=CH ₂ .	990,7 ⁶⁴
1074,9	Estiramento na ligação C-N; Estiramento na ligação C-O do grupo epóxido C-O-C; Vibrações na ligação C-OH do grupo carboxilo COOH.	1088 ⁶⁵ ; 1048 ⁴⁵ ; 1080 ⁶⁶
1236,5	Vibrações de estiramento assimétrico do grupo epóxido C-O-C; Vibrações de estiramento na ligação C-OH.	1230 ⁶⁶ ; 1227 ⁴⁵ e 1226 ⁶⁵
1272,6 - 1343,5	Vibrações de estiramento assimétrico do grupo epóxido C-O-C; Estiramento C-N do grupo dos carbonato (1343,5).	1230 – 320 ⁶⁶ ; 1320 ⁶⁷
1397,0	Deformações O-H do grupo funcional C-OH; Deformações simétricas da ligação CH ₂ -N ⁺ H ₃ .	1425 ⁶⁵ e 1415 ⁴⁵ ; 1454 ⁶⁴
1548,6 – 1574,7	sp ² hibridizado, nas ligações C=C no plano vibracional; Torção na oscilação do N-H e Estiramento C-N do grupo dos carbonatos.	1500 - 1600 ^{66,67}
1619,6	Estiramento na ligação C=C do anel aromático; Vibrações C=O nos cetônicos; Torção nas ligações N-H no grupo das aminas primárias; vibrações de estiramento dos grupos carbonatos.	1632 ⁴⁵ ; 1600 – 1650 ⁶⁶ ; 1628 ⁶⁵ e 1644 ⁶⁴ ; 1622 ⁶⁷
1725,2	Estiramento C=O do grupo carbonilo; Vibrações no grupo carboxilo.	1723 ⁴⁵ e 1731 ⁶⁵ ; 1650 – 1750 ⁶⁶
2847,7	Estiramento simétrico C-H (CH ₂).	2847 ⁶⁵
2930,1	Estiramento assimétrico C-H (CH ₂).	2921 ⁶⁵
3085,9	Estiramento assimétrico N-H, do grupo -N ⁺ H ₃ .	3060 ⁶⁴
3255,4	Estiramento O-H no grupo hidroxilo nomeadamente fenol, C-OH.	3250 ⁴⁵ e 3050 – 3800 ⁶⁶
3397,9 – 3587,2	Estiramento O-H no grupo hidroxilo nomeadamente fenol, C-OH; Vibrações dos grupos COOH e H ₂ O	3050 – 3800 ⁶⁶

4.3. Crescimento de filmes de PAH/GO: Conclusões

Através das técnicas de espectroscopia de absorção UV-Vis e VUV, fez-se a caracterização do GO (solução para UV-Vis e *cast* para VUV), bem como o crescimento dos filmes de PAH/GO, depositados através da técnica de LbL. Com estas caracterizações conseguiu-se identificar as bandas que compõe os espectros, através da obtenção dos comprimentos de onda característicos e da FWHM, que permitiram associar as respetivas transições eletrônicas. Dos espectros UV-Vis estimou-se ainda,

os coeficientes de absorção do GO para os comprimentos de onda a 200, 229, 306, 400 e 600 nm, recorrendo à lei de Lambert-Beer.

O crescimento dos filmes LbL de PAH/GO foi monitorizado a partir de UV-Vis, VUV e FTIR. Pelas medidas de UV-Vis e VUV verificou-se um aumento linear da absorção em função do número de bicamadas dos filmes depositados, o que poderá indicar que em cada bicamada é adsorvida aproximadamente a mesma quantidade de GO, por unidade de área. Isto permite concluir, que se pode controlar a espessura destes filmes com uma certa precisão. A partir da razão entre o declive da banda de máxima absorção e o coeficiente de absorção do GO, nesse comprimento de onda, determinou-se que a quantidade de GO adsorvida por bicamada era de $10,7 \pm 0,1 \text{ mg.m}^{-2}$. Concluiu-se ainda, que a quantidade de material adsorvida pelos substratos de CaF_2 (VUV), foi maior do que aquela adsorvida pelos substratos de quartzo (UV-Vis).

Recorrendo à espectroscopia de FTIR, ainda identificaram-se as bandas de absorção do filme de PAH/GO, e fez-se as respetivas atribuições dos modos vibracionais. Através de FTIR, observou-se que os filmes de PAH/GO possuem um crescimento quase-linear. Esta não linearidade é atribuída ao facto dos filmes não serem uniformes, o que foi confirmado depois, por imagens de microscopia ótica, que são apresentadas no capítulo 5.

Através da irradiação de filmes de LbL de PAH/GO com radiação UV (a 254 nm e a 140 nm), verificou-se que quando o filme foi irradiado nos 254 nm houve alterações na estrutura molecular do GO, relacionadas com quebras nas ligações C=O . Já o filme irradiado nos 140 nm, não apresentou nenhuma degradação na estrutura, o que pode ser explicado pelo facto das medidas terem sido realizadas em vácuo e consequentemente, na ausência de oxigénio e humidade.



Caracterização morfológica dos filmes

Neste capítulo será abordado o estudo da caracterização morfológica das superfícies dos filmes finos produzidos, utilizando técnicas de microscopia ótica, eletrônica de varrimento e de força atômica.

5.1 Microscopia ótica

Foram efetuadas medidas de microscopia ótica (MO), para se estudar a morfologia das superfícies do FTO, dos filmes de GO puro e GO (com concentração de 10^{-2} M) depositados pela técnica de *cast*, filmes LbL de PAH/GO com 1, 2 e 20 bicamadas e filmes de alumínio depositados pelas técnicas de *sputtering* ou de evaporação térmica. Todas as medidas foram efetuadas a três ampliações diferentes: 10×, 50× e 100×.

A superfície do FTO encontra-se representada na figura 5.1 (1a–1c). Como se pode verificar, a superfície aparenta ser uniforme, nesta escala observada. Na figura 5.1 (2a–2c) estão apresentadas as imagens de MO do filme *cast* de GO puro depositado sobre FTO, que revelam uma superfície com uma relativa transparência, uniforme, apresentando o que parecem ser fibras de GO. Em relação à morfologia da superfície do filme *cast* de GO (10^{-2} M), também ele preparado sobre FTO (Figura 5.1: (3a–3c)), é possível observar que a superfície exibe uma certa homogeneidade, apresentando a formação de fibras e pequenas partículas, que poderão corresponder a pequenos aglomerados de GO. Nos dois filmes, a superfície do FTO aparenta estar completamente coberta pelos filmes depositados, não sendo visível nenhum tipo de irregularidades.

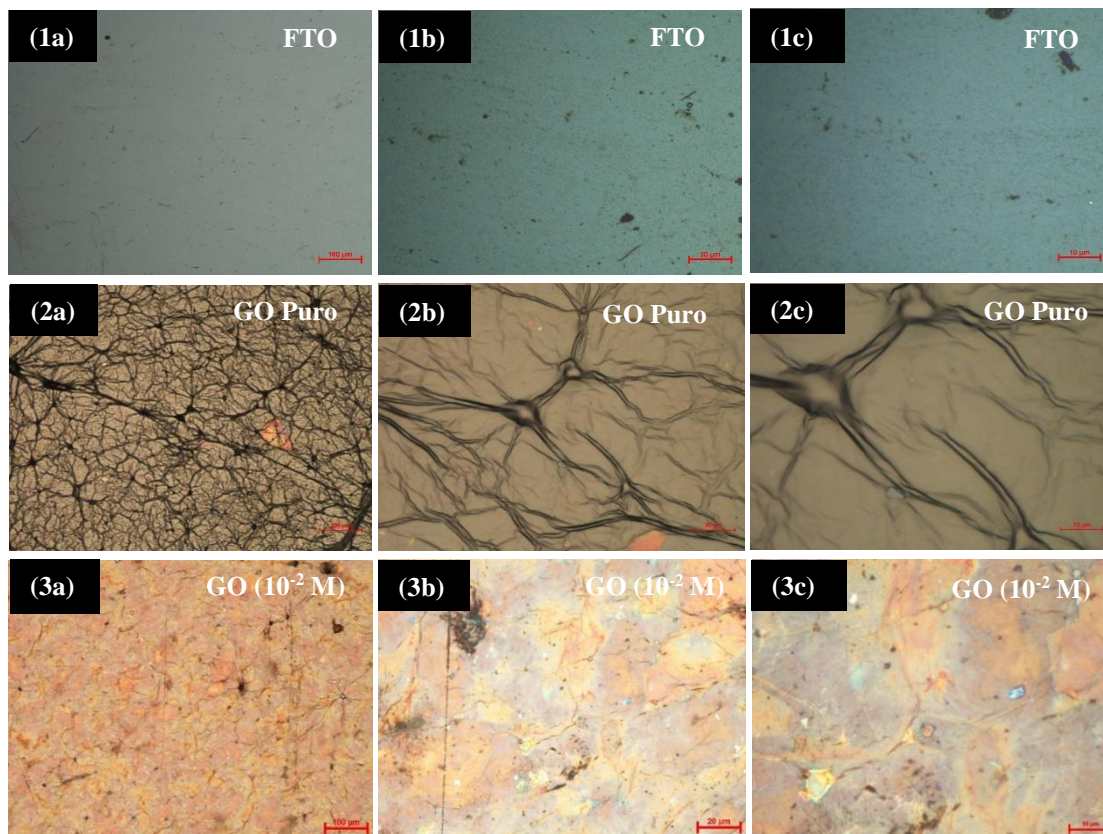


Figura 5.1 – Imagens de MO, com diferentes ampliações, do substrato de FTO (1a–1c) e de filmes depositados por derramamento de GO puro (2a – 2c) e de GO com concentração de 10^{-2} M (3a–3c), preparados sobre substratos de FTO. As barras de escala a vermelho nas imagens correspondem a 100 μm (a), 20 μm (b) e 10 μm (c).

A figura 5.2 exibe imagens da caracterização morfológica efetuada aos filmes LbL de PAH/GO, com 1, 2 e 20 bicamadas. As imagens obtidas por MO do $(\text{PAH/GO})_1$ e $(\text{PAH/GO})_2$, (1a–1c, 2a–2c) mostram a estas ampliações, superfícies aparentemente homogêneas. Ambas as superfícies apresentam formação de possíveis aglomerados de PAH/GO. Também se verifica a formação de fibras de GO e/ou PAH/GO, tal como tinha sido observado anteriormente no filme de GO (10^{-2} M). A partir das imagens verifica-se um aumento de partículas e aglomerados de PAH/GO no filme com duas bicamadas, quando comparado com o filme com uma bicamada.

À medida que se aumenta o número de bicamadas, observa-se que a superfície torna-se mais heterogênea, como se pode verificar pelas imagens do filme LbL $(\text{PAH/GO})_{20}$ apresentadas na figura 5.2 (3a–3c). A superfície do filme além de apresentar formação de agregados de PAH/GO, também exibe fibras de GO e/ou de PAH/GO. Estas imagens, nesta escala, corroboram a não homogeneidade observada no crescimento dos filmes, que foi evidenciada pelos espectros FTIR (ponto 4.2.3).

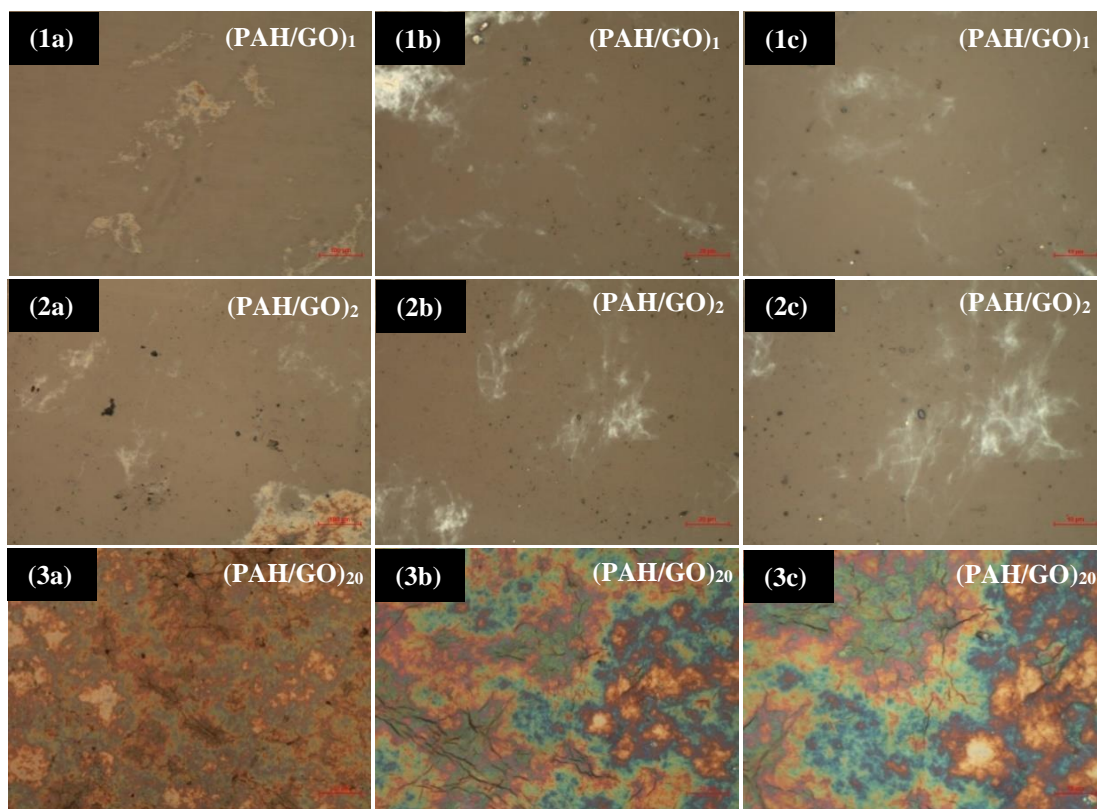


Figura 5.2 – Imagens de MO, com diferentes ampliações, da superfície de amostras de filmes LbL de PAH/GO, com 1 bicamada (1a–1c), 2 bicamadas (2a–2c) e 20 bicamadas (3a–3 c) depositados sobre FTO. As barras de escala a vermelho nas imagens correspondem a 100 μm (a), 20 μm (b) e 10 μm (c).

Na figura 5.3 encontra-se ilustradas as imagens de MO dos elétrodos de alumínio depositados sobre GO puro e $(\text{PAH/GO})_{20}$, através de *sputtering* (1a–1c) e evaporação térmica (2a–2c), respetivamente. Como se pode verificar através das imagens das figuras 5.1 (2a–2c) e 5.2 (3a–3c), ambos os filmes seguem a morfologia das superfícies sobre a qual foram depositados. Os filmes de Al apresentam superfícies uniformes, sendo que nesta escala, não foram detetadas quaisquer fissuras, nem irregularidades evidentes, que pudessem colocar em causa o bom funcionamento do dispositivo.

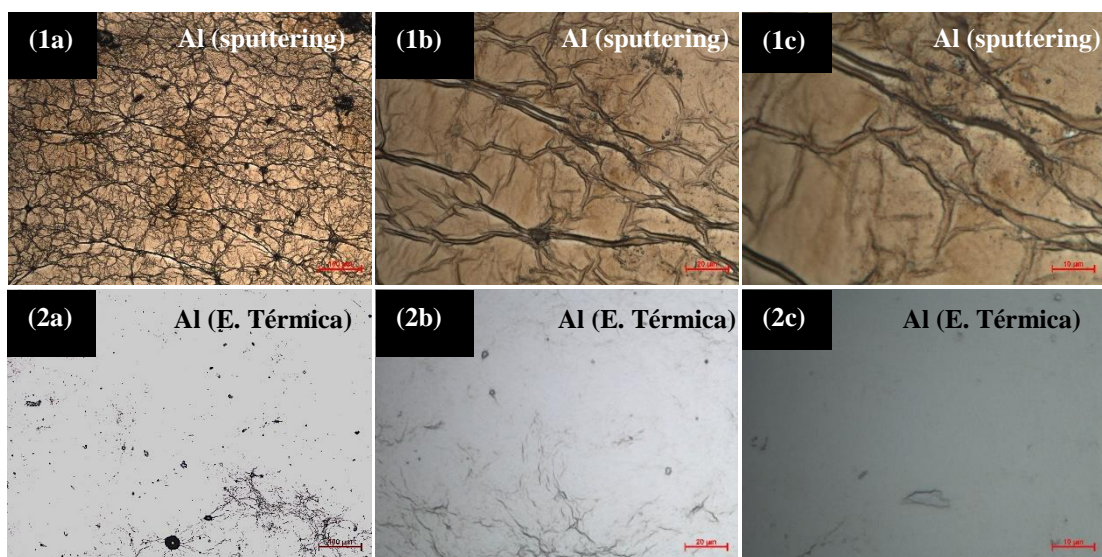


Figura 5.3 – Imagens MO de filmes de alumínio depositados por *sputtering* (1a, 1b, e 1c), e através da evaporação térmica (2a, 2b, e 2c) sobre (PAH/GO)₂₀, com diferentes ampliações. As barras de escala a vermelho nas imagens correspondem a 100 (a), 20 (b) e 10 μm (c).

5.2 Microscopia eletrônica de varrimento

A morfologia das superfícies dos dispositivos produzidos foram analisadas através de microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Através desta técnica também foi possível estimar a espessura das camadas que compõem o dispositivo, bem como a sua arquitetura. Neste estudo foram utilizados ampliações de 20000× e 75000×.

A figura 5.4 exibe imagens de SEM da superfície do FTO utilizado nos dispositivos produzidos, bem como imagens da superfície de um filme LbL de (PAH/GO)₂₀. Pelas imagens obtidas da superfície do FTO (Figura 5.4: (a) e (b)), é possível verificar que esta apresenta uma distribuição uniforme e homogênea de aglomerados, cujos tamanhos variam entre 37 e 338 nm, ao longo de toda a superfície do substrato de vidro.

Na caracterização morfológica da amostra de (PAH/GO)₂₀, adsorvida sobre FTO (Figura 5.4: (c) e (d)), observa-se que o filme (PAH/GO)₂₀ nesta escala, exibe uma superfície que aparenta ser pouco uniforme e com alguma rugosidade, apresentando a formação de aglomerados de PAH/GO, com tamanhos que variam entre os 50 e os 192 nm, confirmando assim, as medidas obtidas por MO. A superfície exibe, ainda, possíveis fibras de GO e/ ou de PAH/GO, com aproximadamente 28 – 117 nm de largura e 0,6 – 1 μm de comprimento (Figura 5.4 (c)). As imagens de SEM mostram ainda que o filme de PAH/GO cobre por completo a superfície do FTO, por isso é de supor que não há contacto entre o alumínio (que se encontra depositado sobre o filme LbL) e o FTO. Portanto, a ocorrência de curto-circuito deverá ser pouco provável.

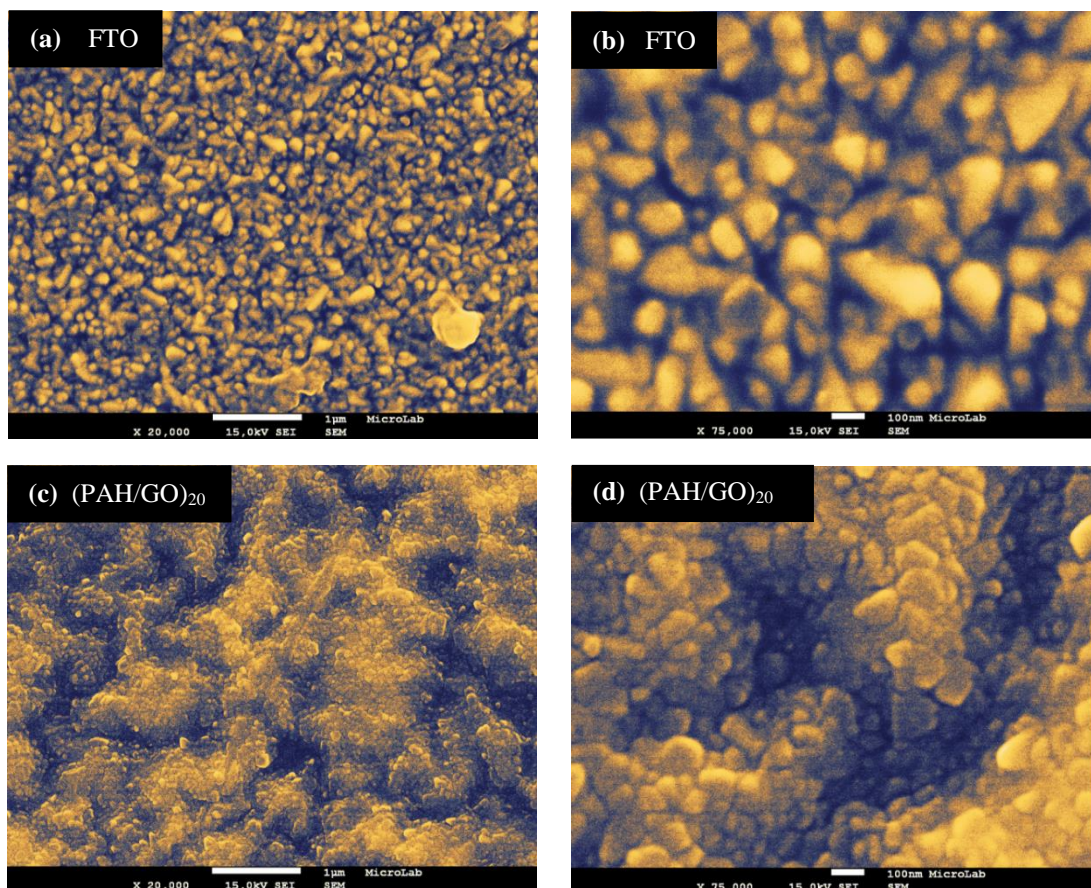


Figura 5.4 – Imagens SEM da superfície do filme do FTO, com ampliações de 20000× (a) e 75000× (b). Imagens SEM da superfície de um filme LbL de (PAH/GO)₂₀ depositado sobre FTO, com ampliação de 20000× (c) e 75000× (d).

As imagens obtidas das superfícies, de três amostras de elétrodos de alumínio, depositados por evaporação térmica e por *sputtering* (parâmetros A e B, da tabela 3.2) encontram-se ilustradas na figura 5.5.

Os filmes de alumínio obtidos por evaporação térmica (Figura 5.5: a) e b)) e depositados sobre FTO/(PAH/GO)₂₀ revelam, nesta escala, uma superfície uniforme, embora irregular, uma vez que apresenta regiões mais lisas e outras mais rugosas, não sendo visíveis fissuras ou fendas. Além disso, ainda se verifica a formação de agregados de Al, com diâmetros entre 25 e 92 nm. Os elétrodos depositados através de *sputtering*, por sua vez, apresentam superfícies sem quaisquer irregularidades evidentes, compostas por aglomerados de alumínio que se encontram distribuídos uniformemente. O elétrodo depositado utilizando os parâmetros A (Figura 5.5: c) e d)), exibe a formação de agregados com diâmetros entre 14 e 72 nm e aparenta ser menos rugoso do que o elétrodo depositado pelos parâmetros B (Figura 5.5: e) e f)), composto por agregados de Al com diâmetros entre 22 e 61nm.

A partir das imagens obtidas, observa-se que os filmes depositados por *sputtering* apresentam superfícies mais rugosas, embora mais uniformes, quando comparadas com os depositados através de evaporação térmica, que se apresentam mais lisas.

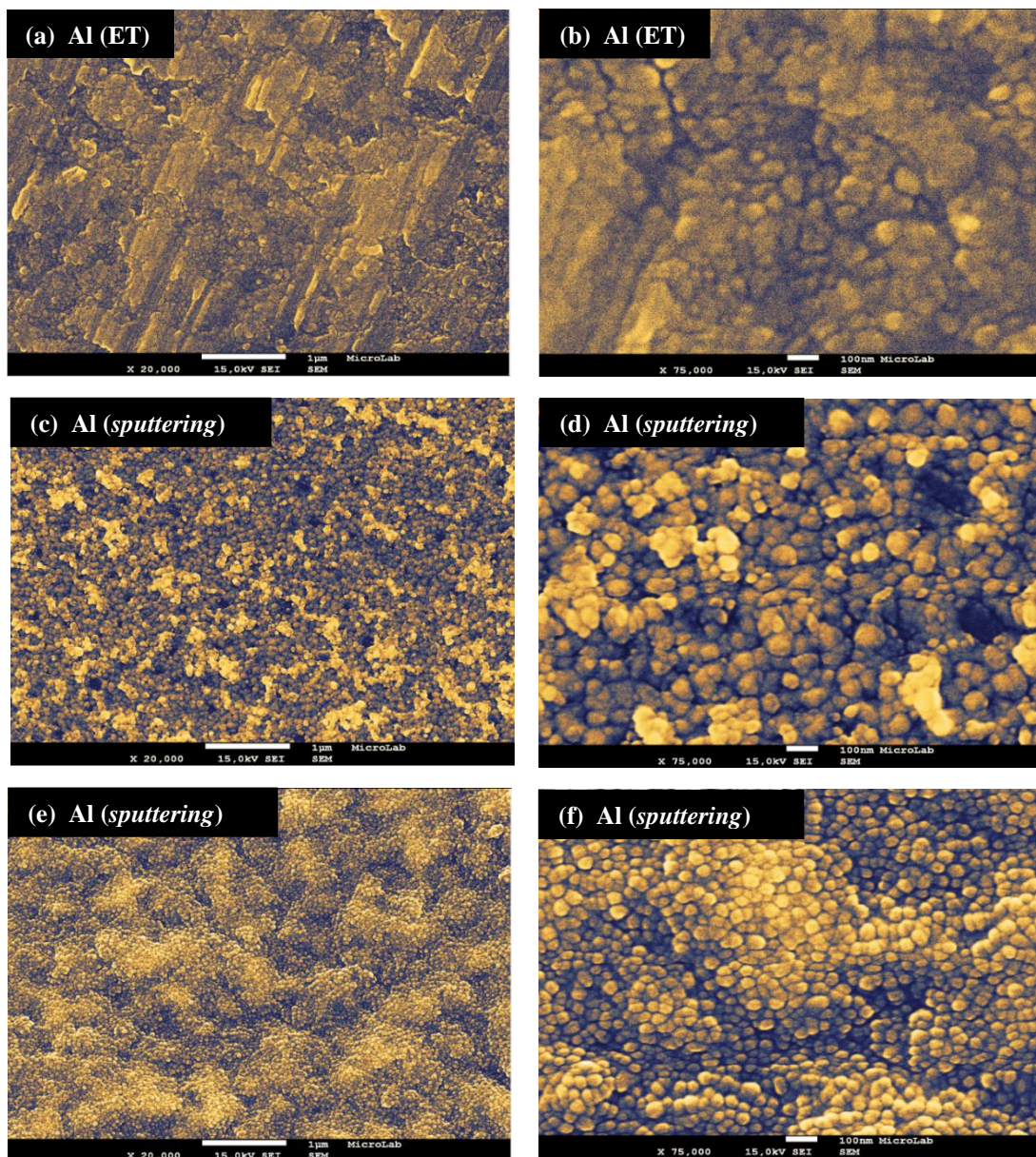


Figura 5.5 – Imagens de SEM de superfícies de amostras de filmes de alumínio, depositados sobre FTO/(PAH/GO)₂₀, através das técnicas de evaporação térmica (a) e (b) e *sputtering*: (c) e (d) parâmetros A, (e) e (f) parâmetros B.

Como referido anteriormente, através da análise por SEM é possível determinar a espessura aproximada de cada camada que compõe o dispositivo produzido. Para isso, efetuou-se medidas em diversos pontos da imagem da secção transversal e depois com recurso à expressão 3.15 (ponto 3.6), determinou-se a espessura real da camada em estudo.

A análise efetuada através da imagem do corte transversal do substrato de FTO, (Figura 5.6 (3a)), permitiu determinar que este possui uma espessura média aproximada de $413,5 \pm 5,3$ nm. A partir da figura 5.5: 3b), determinou-se a espessura aproximada das camadas que compõe o dispositivo FTO/(PAH/GO)₂₀/Al. Verificou-se, que o filme de (PAH/GO)₂₀ apresenta uma espessura de aproximadamente 210 ± 20 nm, o que corresponde a uma espessura de $10,5 \pm 0,7$ nm por bicamada. Pelas imagens da secção transversal, as camadas dos filmes automontados de PAH/GO, aparentam estar bem organizadas, na escala observada.

O eléctrodo de Al, obtido por evaporação térmica, (Figura 5.5: 3b), exibe uma espessura média de aproximadamente $270,3 \pm 9,7$ nm. Já em relação aos eléctrodos de Al depositados através da técnica de *sputtering* (ver figura 5.5 (3c)), a espessura média determinada foi de $364,8 \pm 11,3$ nm. É de salientar que nas imagens apresentadas, os dispositivos desenvolvidos têm a estrutura desejada e não é perceptível a difusão de alumínio para o interior dos filmes LbL, em qualquer das imagens analisadas. Este facto é bastante importante, dado que se esta situação ocorresse iria comprometer o funcionamento dos dispositivos produzidos.

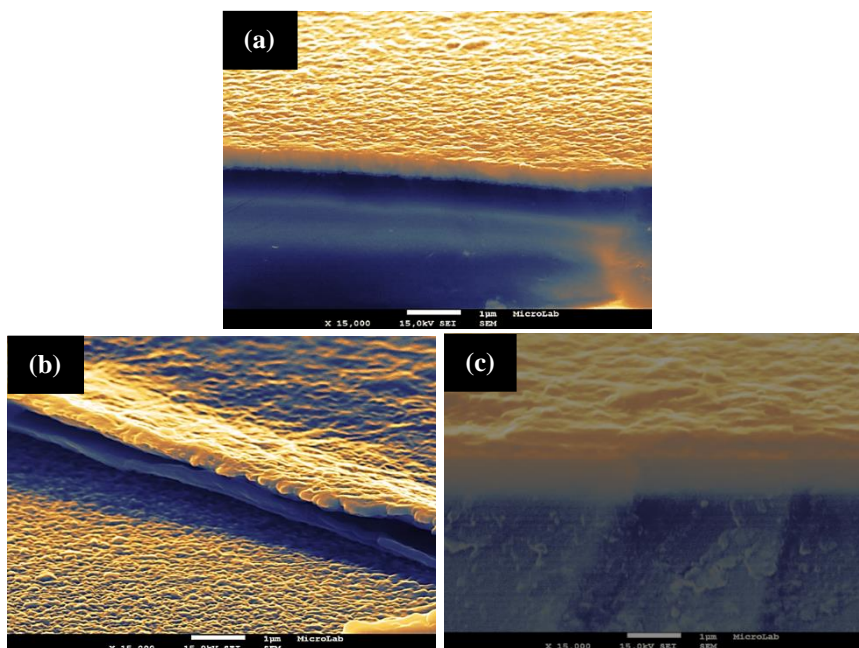


Figura 5.6 – Imagens da secção transversal do FTO (a), dos dispositivos desenvolvidos com a configuração FTO/(PAH/GO)₂₀/Al: (b) Al depositado por evaporação térmica e (c) Al depositado por *sputtering* utilizando os parâmetros B.

Na tabela 5.1 encontra-se de forma resumida os valores das dimensões (mínimas e máximas) aproximadas dos agregados e da espessura de cada tipo de filme que compõe os dispositivos desenvolvidos, obtidos através da análise efetuada por SEM.

Tabela 5.1 – Tamanhos dos agregados e espessuras dos filmes finos que constituem os dispositivos.

Filmes Finos	Aglomerados (nm)	Espessura (nm)
FTO	37 – 338	413,5 ± 5,3
(PAH/GO) ₂₀	50 - 192	210 ± 20
Al (evaporação térmica)	25 – 92	270,3 ± 9,7
Al (<i>Sputtering A</i>)	14 – 72	-----
Al (<i>Sputtering B</i>)	22 – 61	364,8 ± 11,3

5.3 Microscopia de força atômica

A análise da morfologia da superfície dos filmes preparados pela técnica de LbL foi também efetuada através da técnica de microscopia de força atômica (AFM). Antes da análise do filme composto por (PAH/GO)₂₀, começou-se por efetuar medidas individuais de filmes de PAH e GO com uma camada cada e de PAH/GO com 2 e 20 bicamadas, de modo a verificar crescimento e a rugosidade quadrática média (R_{rms}) de cada um dos filmes. Os filmes de (PAH)₁, (GO)₁ e (PAH/GO)₂ foram depositados em substratos de vidro e os filmes de 20 bicamadas em substratos de quartzo, com um tempo de adsorção de 60 s para cada bicamada.

Na figura 5.7 encontram-se ilustradas as imagens obtidas através de AFM da topografia, (a) e (c), e da fase, (b) e (d), da superfície de uma amostra de (PAH)₁, observadas numa área de 2×2 μm² e de 1×1 μm². Os perfis de varrimento, medidos nas regiões indicadas pelas linhas a azul em (a), encontra-se representada em (e) e (f). Através das imagens obtidas, observou-se que a superfície do filme de PAH é homogênea, apresentando uma grande quantidade de pequenas partículas, que poderão corresponder à formação de pequenos agregados de PAH, com dimensões que variam entre 29 – 190 nm. A superfície revelou-se ainda bastante rugosa, com uma rugosidade quadrática média (R_{rms}) de 4,15 nm e 3,87 nm, respetivamente para cada área medida.

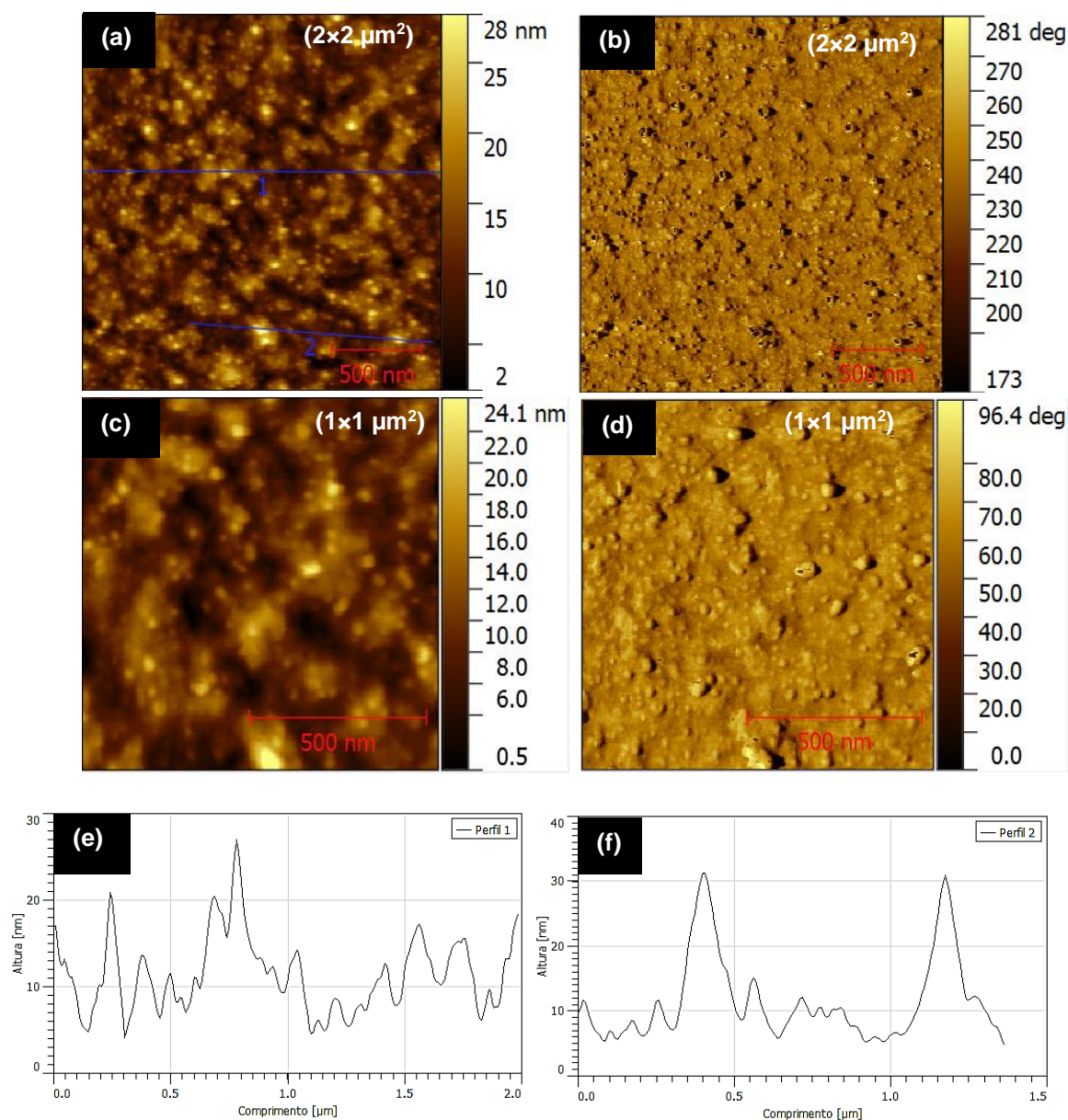


Figura 5.7 – Imagens de topografia (a) e fase (b) ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) do filme LbL com uma camada de PAH. Imagens de topografia (c) e fase (d) ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) do filme LbL de PAH. (e) e (f) Perfil 1 e 2 dos varrimentos efetuados nas regiões indicadas pelas linhas a azul em (a).

A figura 5.8 exibe imagens AFM, para diferentes áreas, da morfologia da superfície do filme de $(\text{GO})_1$. A partir das imagens, observa-se que a superfície do filme aparenta ser homogênea, uniforme, com um R_{rms} de 3,09 nm para qualquer uma das áreas medidas. A superfície é formada por aglomerados de GO, encontrando-se distribuídos uniformemente por toda a superfície do substrato. A morfologia do filme revela, especialmente, formação de fibras ou vincos de GO, com comprimentos aproximados de 260 a 770 nm, larguras entre 28 e 105 nm e alturas de ~18 nm, valores próximos dos obtidos por Xuan Wang *et al.*¹⁷. Estas fibras podem ser formadas devido à

sobreposição/empilhamento, em paralelo, de folhas de GO, com as extremidades do GO a ficarem dobradas ou enroladas durante o processo de produção do filme.

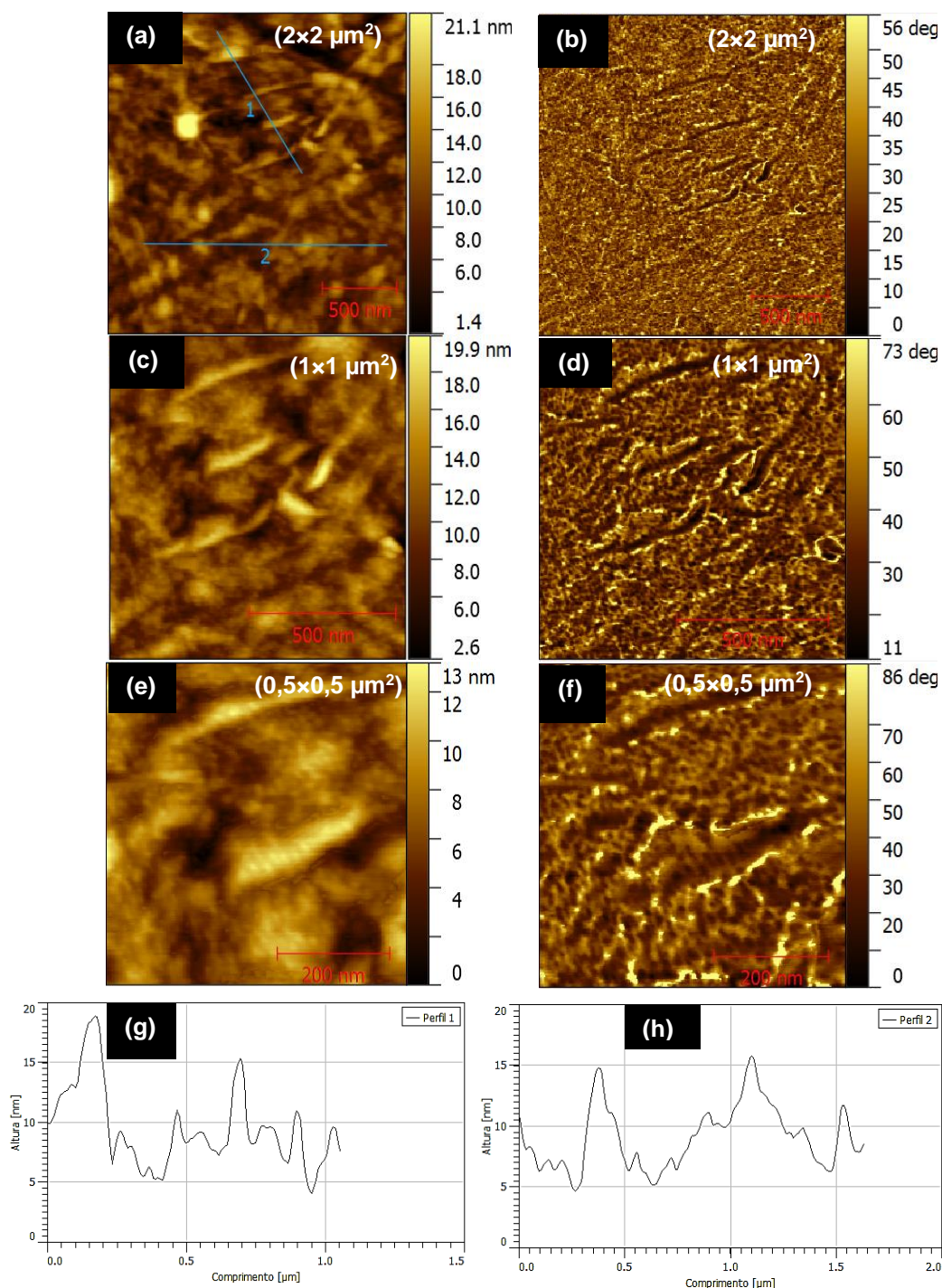


Figura 5.8 – Imagens de topografia (a) e fase (b) com $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, de um filme LbL de GO com uma. Imagens de topografia (c) e fase (d) com $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, da mesma amostra de GO. Imagens de topografia (e) e fase (f) com $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, do filme de GO. (g) e (h) Perfil da extensão dos varrimentos medidos na região indicada pelas linhas a azul, representadas em (a).

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam imagens de topografia (a, c e d), de fase (b) e do perfil da extensão dos varrimentos (e, f), da superfície de um filme LbL de PAH/GO com duas bicamadas, obtidos numa área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Pelas imagens observa-se que a superfície do filme é pouco uniforme e relativamente rugosa, apresentando uma Rrms de 3.09 nm para uma área de varrimento de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e de 3,91 nm para a área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. As imagens revelam uma diminuição do número de partículas na superfície do filme de $(\text{PAH/GO})_2$ em comparação com o filme LbL do $(\text{PAH})_1$. É ainda visível que o número de fibras de GO aumenta em relação aos observados anteriormente na superfície do filme de $(\text{GO})_1$. Nota-se também pelas imagens de fase, que as camadas de GO cobrem bem as do PAH pois não há grande contraste.

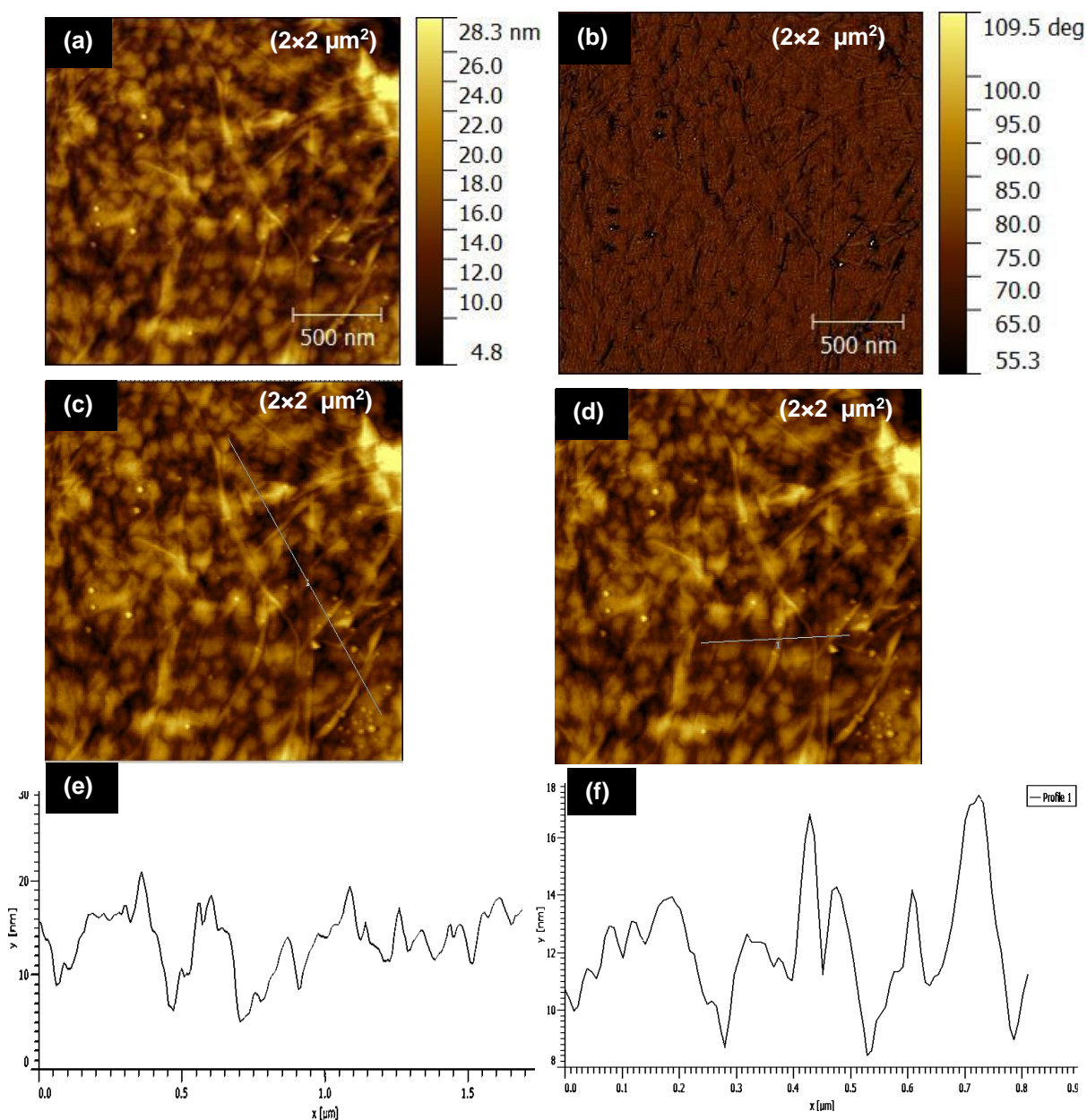


Figura 5.9 – Imagens de topografia (a) e fase (b) de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ do filme de $(\text{PAH/GO})_2$; (e) e (f) Perfil da extensão do varrimento medido nas regiões indicadas pelas linhas em diagonal em (c) e (d) respetivamente.

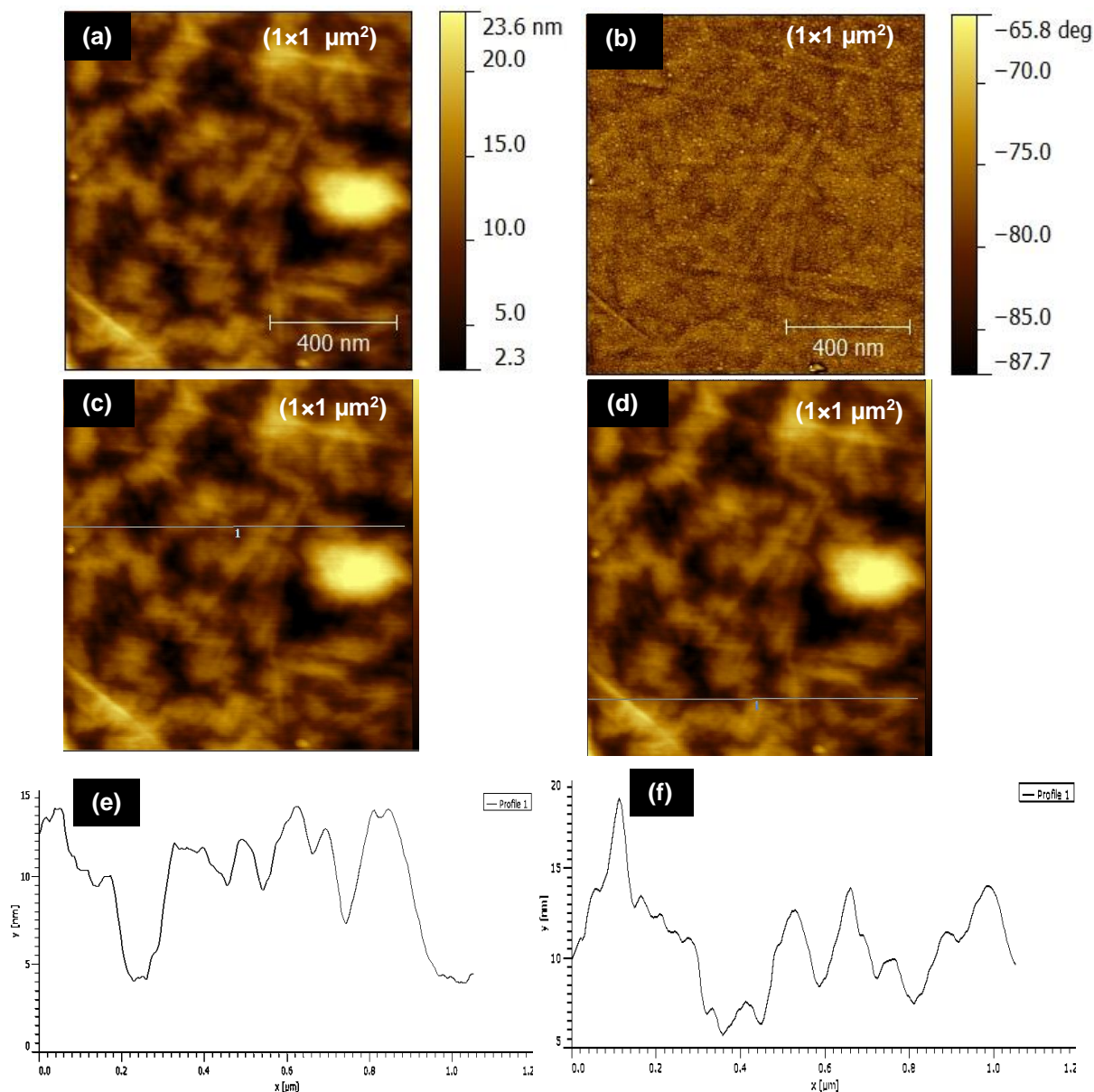


Figura 5.10 – Imagens de topografia (a) e fase ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) da superfície de $(\text{PAH/GO})_2$; (e) e (f) Perfil da extensão do varrimento medido nas regiões indicadas pelas linhas em diagonal em (c) e (d) respectivamente.

A caracterização morfológica recorrendo a AFM, também foi efetuada sobre dois filmes LbL de $(\text{PAH/GO})_{20}$, com tempos de adsorção de 1 minuto (Figura 5.11) e de 3 minutos (Figura 5.12). A partir das imagens topográficas, (Figura 5.11 a) e c) e Figura 12 a) e c)), foi possível concluir que os filmes apresentam uma superfície não muito uniforme, nesta escala, com a rugosidade a diminuir com o aumento do tempo de deposição dos filmes LbL, sendo que o filme com 1 minuto de adsorção por camada, revela um R_{rms} de 5,74 e 5,76 nm, para as áreas de varrimento de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, respetivamente e o filme com 3 minutos de adsorção a apresentar um R_{rms} de 4,50 e de 2,74 nm para as áreas de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, respetivamente. Estes filmes também apresentam a formação

de fibras de GO, com as fibras a possuírem larguras aproximadas de 17 – 70 nm e 18 – 73 nm, alturas entre 15 – 31 nm e 5 – 17 nm, para os tempos de adsorção de 1 e 3 minutos, respetivamente.

Pelas imagens de fase observou-se que não há grande contraste, o que leva a concluir que as folhas de GO cobrem bem toda a superfície do PAH. Isto poderá significar que o processo de obtenção dos filmes finos pela técnica de LbL foi bem-sucedido, produzindo filmes com camadas bem organizadas, encontrando-se de acordo com os resultados observados através das imagens de SEM.

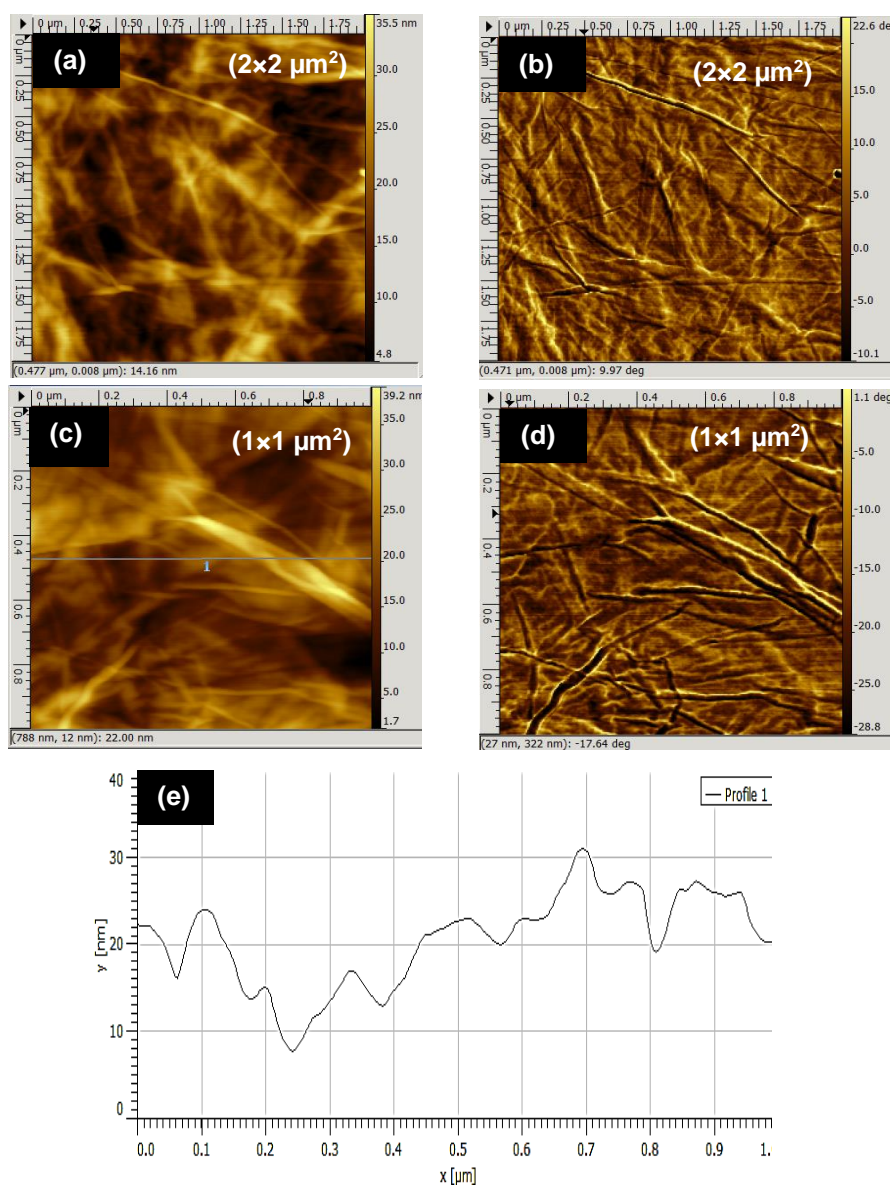


Figura 5.11 – Imagens de topografia (a) e fase (b) da superfície de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ do filme LbL de $(\text{PAHGO})_{20}$, com tempo de adsorção de 1 minuto. Imagens de topografia (c) e fase (d) da superfície de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ do mesmo filme. (e) Perfil do varrimento efetuado em (c).

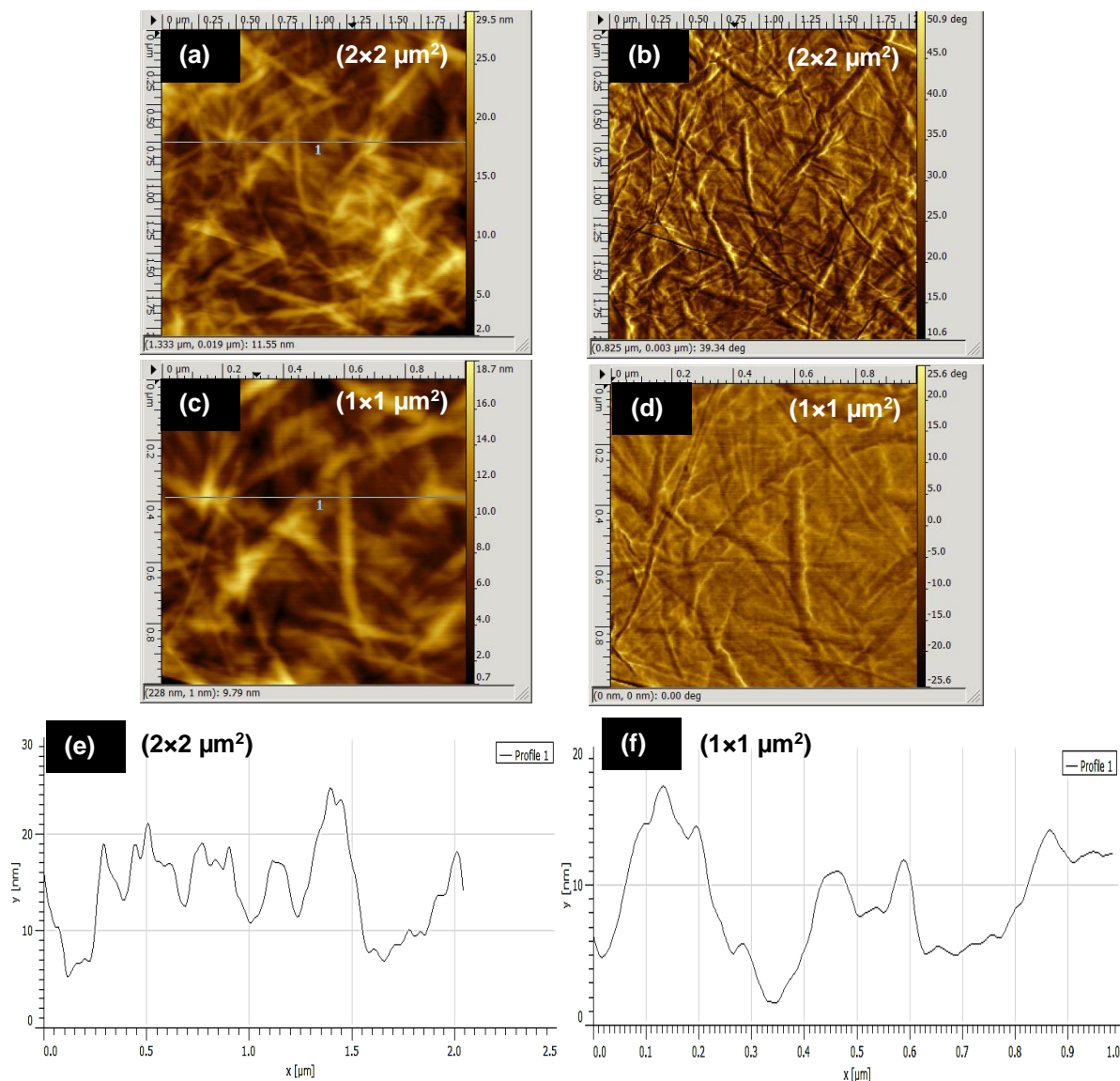


Figura 5.12 – Imagens de topografia (a) e fase (b) da superfície de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ do filme LbL de (PAHGO)₂₀, com tempo de adsorção de 3 minutos. Imagens de topografia (c) e fase (d) da superfície de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ do mesmo filme. (e) e (f) Perfil dos varrimentos efetuados em (a) e (c), respetivamente.

Na tabela 5.2 encontra-se de forma resumida, alguns resultados estatísticos dos filmes produzidos, nomeadamente a área superficial, Ra e Rrms, bem como a largura e o comprimento (mínimos e máximos) das fibras. A altura máxima dos filmes e as dimensões dos agregados (mínima e máxima) são também apresentadas na mesma tabela.

Tabela 5.2 – Resumo dos valores da rugosidade quadrática média, da rugosidade média, da área superficial e das dimensões das fibras e aglomerados, observados nos filmes finos caracterizados morfologicamente, neste projeto através de AFM.

Filmes Finos	Área (μm^2)	Ra (nm)	Rrms (nm)	Largura fibras GO (nm)	Comprimento fibras GO	Altura (nm)	Dimensões agregados (nm)
(PAH) ₁	4,08	3,03	3,81	-----	-----	31	18 – 190
	1,02	2,68	3,41	-----		27	
(GO) ₁	4,03	2,32	3,04	28 – 105	120 – 822	18	-----
	1,03	1,88	2,39			18	
	0,29	1,61	2,05			-----	
(PAH/GO) ₂	4,05	2,65	3,34	43 – 135	222 – 670	21	23 – 50
	1,12	2,50	3,12			19	
	0,28	1,62	2,04			-----	
(PAH/GO) ₂₀ (t = 1 minuto)	4,04	4,75	5,74	13.3 – 87	200 – 800	-----	-----
	1,03	4,54	5,76			31	
(PAH/GO) ₂₀ (t = 3 minutos)	4,24	3,63	4,50	11 – 62	281 – 564	26	-----
	1,01	2,17	2,74			17	

A Rrms em função do comprimento do varrimento nas medidas de topografia de AFM pode nos indicar o tipo de crescimento do filme. Deste modo, é apresentado na figura 5.13 o gráfico das Rrms em função da raiz quadrada das áreas dos filmes analisados. Através da análise do gráfico, verifica-se uma dependência linear do crescimento dos filmes de (GO)₁ e de (PAH/GO)₂, que apresentam declives de $0,30 \pm 0,03$ e de $0,4 \pm 0,1$, respectivamente, o que poderá indicar que os filmes analisados possuem um crescimento fractal (Ferreira *et al.* em 2007)⁴⁷.

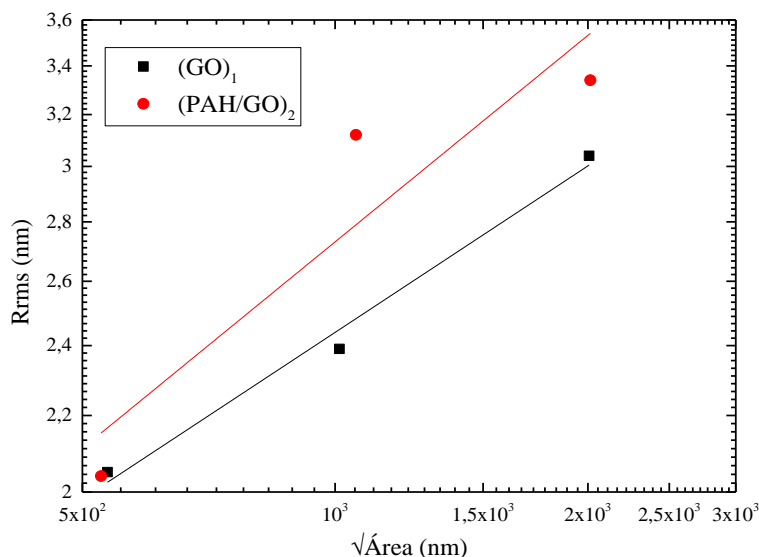


Figura 5.13 – Representação gráfica das R_{rms} em função da raiz quadrada das áreas dos filmes de $(GO)_1$ e de $(PAH/GO)_2$ analisados.

5.4 Caracterização morfológica dos filmes: Conclusões

A morfologia das superfícies dos filmes desenvolvidos, durante este projeto, foram analisadas recorrendo a técnicas de MO, SEM e AFM.

A partir da MO constatou-se que as superfícies de filmes *cast* de GO puro e de GO (solução com $10^{-2}M$) revelaram ser uniformes, com ambas as superfícies a apresentarem formação de possíveis fibras de GO. O filme de GO ($10^{-2}M$) exibe ainda, a formação de possíveis agregados de GO. Em ambos os casos a caracterização efetuada demonstra que os filmes depositados parecem cobrir completamente a superfície do FTO. Analisou-se ainda, a morfologia de filmes de PAH/GO, com 1, 2 e 20 bicamadas, onde se observou que à medida que se aumenta o número de bicamadas a superfície dos filmes torna-se menos uniforme, apresentando um aumento de agregados de PAH/GO e de fibras de GO e/ou de PAH/GO. A não uniformidade exibida pelos filmes de PAH/GO permitiu confirmar os resultados FTIR, que apontam para um crescimento quase linear. A análise efetuada sobre elétrodos de alumínio, depositados por *sputtering* e evaporação térmica, mostram uma morfologia semelhante aos filmes sobre o qual foram depositados, não sendo visíveis quaisquer irregularidades.

As medidas efetuadas através de imagens de SEM, permitiram analisar a morfologia dos dispositivos desenvolvidos, bem como estimar o valor aproximado das espessuras dos filmes que formam o dispositivo FTO/(PAH/GO)₂₀/Al e também verificar a sua constituição. Foi, ainda possível estimar a espessura das bicamadas dos filmes de PAH/GO. A partir das imagens SEM, observou-se que a superfície do filme de FTO é formada por agregados distribuídos uniformemente, possuindo

uma espessura de $\sim 413,5$ nm. Já os filmes de $(\text{PAH/GO})_{20}$, apresentam, uma superfície pouco uniforme, com alguma rugosidade, formada por agregados de PAH/GO. A espessura estimada do filme em ~ 210 nm permitiu determinar a espessura de cada bicamada ($\sim 10,5$ nm). Através das imagens de secção transversal, é possível ainda concluir que os filmes LbL parecem estar bem estruturados. As análises dos elétrodos de alumínio mostram que embora mais rugosas, as superfícies dos filmes depositados por *sputtering* são mais uniformes, do que as obtidas através de evaporação térmica. Em nenhum dos filmes são observadas irregularidade visíveis, tais como fissuras ou fendas, suscetíveis de pôr em causa o bom funcionamento dos dispositivos. Através das imagens do corte transversal, verificou-se que o eletrodo depositado através de evaporação térmica apresenta uma espessura inferior ($\sim 270,3$ nm) aos obtidos por *sputtering* ($364,8$ nm, parâmetros B), Através desta técnica e em particular das imagens de SEM de secção de transversal, foi ainda possível constatar que os dispositivos desenvolvidos apresentam a configuração desejada.

Com a finalidade de se analisar a morfologia de filmes de $(\text{PAH/GO})_{20}$ através de AFM, começou-se por analisar as morfologias individuais de $(\text{PAH})_1$ e de $(\text{GO})_1$, adsorvidos pela técnica de LbL. A superfície do $(\text{PAH})_1$ mostrou-se ser homogênea, com formação de agregados de PAH e com um R_{rms} de $\sim 3,41$ nm ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). Pela análise das imagens, verifica-se que o GO apresenta uma superfície homogênea e uniforme, apresentando formação de agregados e de fibras de GO com um R_{rms} de $\sim 2,39$ nm ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). Concluiu-se, portanto que estas fibras podem estar relacionados com folhas de GO sobrepostas, que nas extremidades encontram-se enroladas.

A análise do filme de $(\text{PAH/GO})_2$, permite verificar que a superfície exhibe formação de agregados de PAH/GO, bem como de fibras de GO e/ou de PAH/GO. A superfície ainda mostra ser relativamente uniforme com um R_{rms} de $2,04$ nm ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). A partir das imagens de fase, concluiu-se ainda que a camada de GO cobre por completo a camada de PAH. Por último, caracterizou-se duas amostras de $(\text{PAH/GO})_{20}$ com tempos de adsorção de 1 e 3 minutos, respetivamente. Pelas imagens, observa-se que as superfícies possuem morfologias semelhantes, compostas maioritariamente por fibras. O filme com tempo de adsorção de 1 minuto apresenta um R_{rms} de $\sim 5,76$ nm ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$), maior do que o de 3 minutos (R_{rms} de $\sim 2,74$ nm, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$). Nestas duas amostras foi possível observar também, que as fibras têm tendência a formar agregados, formando fibras ainda mais volumosas. As imagens ainda confirmam que a camada de GO é completamente adsorvida sobre a camada do PAH. A caracterização por AFM permitiu concluir também que os filmes possuem um crescimento fractal.



Medidas elétricas

Neste capítulo será realizada a descrição das medidas elétricas efetuadas aos filmes de GO obtidos por derramamento e filmes automontados de (PAH/GO)₂₀, adsorvidos sobre substratos de vidro com elétrodos interdigitados e sobre FTO. Será, ainda realizada, a análise do comportamento dos dispositivos sob o efeito da luz.

6.1 Espectroscopia de impedância

As medidas de EI, para os diferentes dispositivos produzidos foram realizadas em condições de temperatura, pressão e luz ambiente. A amplitude da tensão aplicada foi sempre de 1 V.

A figura 6.1 mostra as medidas da resistência (a), capacitância (b), componente real (c) e imaginária (d) da impedância e do fator de dissipação (e), em função da frequência, tendo sido obtidas a partir de dois dispositivos diferentes. Um dos dispositivos foi produzido adsorvendo um filme de (PAH/GO)₂₀, sobre substratos de vidro com elétrodos interdigitados, o outro, derramando 0,6 mL de solução de GO (10⁻² M), sobre o mesmo tipo de substratos.

Analizando a figura 6.1 (a) e (b), verifica-se que à medida que a frequência aumenta, os filmes de GO e de (PAH/GO)₂₀ apresentam o mesmo tipo de comportamento, com o de GO a exibir uma menor resistência e maior capacidade, relativamente ao filme de (PAH/GO)₂₀. Em ambos, a resistência diminuiu até um mínimo de ~10⁴Hz e 10⁹Ω, para o (PAH/GO)₂₀, e de 10⁴Hz e 10⁵Ω para o GO, altura em que começa a aumentar de forma acentuada, até saturar. Já a capacitância, atinge um mínimo de ~10⁴Hz e 10⁻¹²F, para o (PAH/GO)₂₀, e de ~10⁴Hz e 10⁻¹²F para o GO, aumentando de seguida até a saturação. A figura 6.1 (c) e (d), mostra um padrão semelhante para ambos os filmes, com o Z' (Expressão 3.7) e o Z'' (Expressão 3.8) a diminuírem com o aumento da frequência. O (PAH/GO)₂₀, revela uma maior impedância em qualquer dos casos. Através da figura 6.1 (e), observa-se que, o fator de dissipação (Expressão 3.9) do GO permaneceu constante até ~10³Hz, momento em que começa a diminuir, enquanto o do (PAH/GO)₂₀, diminuiu até saturar próximo dos 10⁴Hz. Dos resultados pode-se concluir que, o dispositivo com o filme de GO é mais condutor do que o com o filme de PAH/GO, o que poderá ser devido ao facto de o PAH possuir propriedades de um isolante. Além disso, o fator de dissipação mostra que o GO conduz melhor e que o (PAH/GO)₂₀ armazena mais energia.

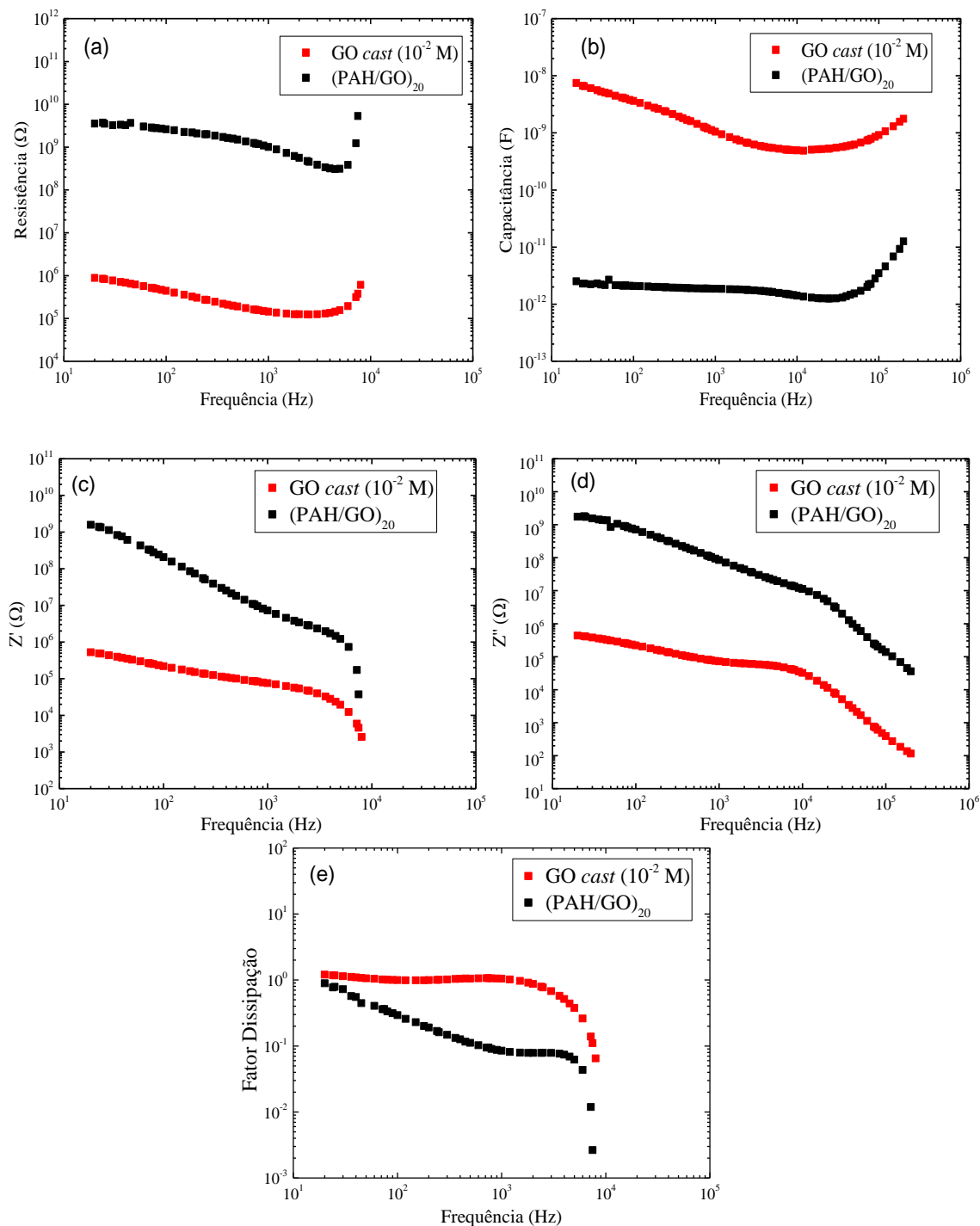


Figura 6.1 – Representação das medidas da resistência (a), capacitância (b), componente real (c) e imaginária (d) da impedância e do fator de dissipação (e) em função da frequência, obtidas para um filme preparado pela técnica de derramamento (0,6 mL) de uma solução aquosa de GO (10^{-2} M) e para um filme de $(\text{PAH/GO})_{20}$ preparados sobre substratos de vidro com FTO.

6.2 Curva característica corrente vs tensão

As figuras 6.2 (a) e (b) representam as curvas características I(V) de dois dispositivos, um com um filme de GO, (solução com 10^{-2} M), derramado sobre substratos de FTO e o outro com um filme de (PAH/GO)₂₀, adsorvido sobre FTO, sendo o eletrodo de alumínio depositado pela técnica de *sputtering* e através da evaporação térmica, respetivamente. As medidas foram realizadas em condições de pressão, temperatura e luz ambiente. Nos gráficos da figura 6.2 (b), encontram-se ainda os resultados obtidos sob iluminação com luz visível, proveniente de uma lâmpada de halogéneo, que possui um espectro semelhante ao da luz solar.

Da figura 6.2 (a), verifica-se que o dispositivo de FTO/GO/Al possui um comportamento idêntico à dos semicondutores, nomeadamente de um diodo zener, confirmando desta forma, a condução do GO. As medidas revelam que para as polarizações positivas, o dispositivo revela um efeito de histerese quase desprezável, enquanto para as negativas, observou-se que a histerese é maior. Este efeito de histerese está relacionado com a degradação do GO com a presença de oxigénio e/ou humidade, tal como se verificou no estudo efetuado através de medidas UV-Vis, na secção 4.2.1. No gráfico encontram-se ainda assinaladas as fases das medições realizadas.

O gráfico da figura 6.2 (b) mostra o comportamento semicondutor (diodo zener) do dispositivo FTO/(PAH/GO)₂₀/Al em luz ambiente e sob iluminação com um foco de luz visível. A análise efetuada sob iluminação mostra ainda uma ligeira alteração na condução do dispositivo. Essas diferenças podem ser explicadas devido a degradação que se verificou nos filmes de PAH/GO, quando estes foram irradiados com radiação UV (a 254 nm), mas também pela presença de oxigénio e humidade.

O gráfico também revela histereses pouco significantes, quando o dispositivo é polarizado positivamente, em ambos os casos. Quando o dispositivo é polarizado negativamente e sujeito a iluminação com um foco de luz visível, apresenta histereses também elas desprezáveis, sendo as medidas à luz ambiente as que apresentam histerese maior. O *inset* da figura 6.2 (b), exhibe o gráfico da curva I(V) para os mesmos resultados, agora com as correntes negativas transformadas em positivas e com mudança na escala. A simetria mostra que à luz ambiente a corrente é ligeiramente maior para tensões positivas, enquanto para medidas observadas sob iluminação não há diferença entre as correntes. Esta simetria poderá significar ainda, que não existe muita diferença entre as funções de trabalho dos eletrodos utilizados.

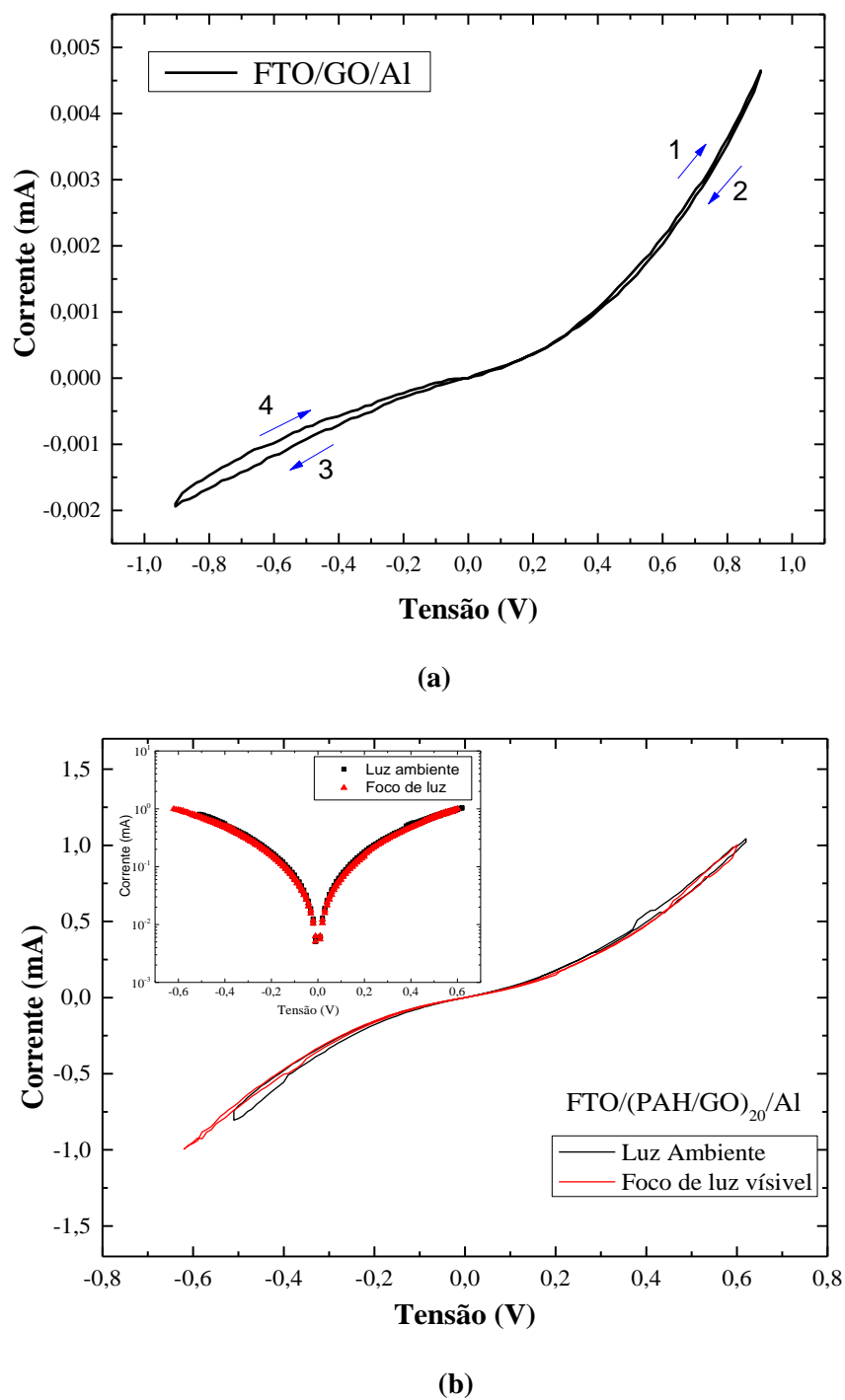


Figura 6.2 – Representação gráfica das curvas características I(V) do dispositivo FTO/GO/Al (a) e do dispositivo com a estrutura FTO/(PAH(GO)₂₀)/Al (b). No *inset*: mesmos resultados apresentados em (b), agora com mudança de escala e passagem da corrente negativa a positiva.

6.3 Medidas elétricas: Conclusões

Das medidas de espectroscopia de impedância conclui-se que os dispositivos analisados são condutores, sendo que aquele com o filme *cast* de GO apresenta uma melhor condução do que o com o filme de PAH/GO. A condução dos filmes de GO e de PAH/GO, foi confirmada através de medidas da curva característica $I(V)$, que mostram que os dispositivos produzidos apresentam o mesmo comportamento dos díodos. Por outro lado, observou-se que na presença de um foco de luz, registou-se uma ligeira mudança na condução, diminuição da corrente dos dispositivos para a mesma tensão e encontra-se relacionada com a degradação verificada nos filmes, quando estes se encontram na presença de radiação UV e também pela presença de oxigénio e/ou humidade.



Conclusões e Perspetivas futuras

7.1. Conclusões

Esta dissertação teve como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de dispositivos de filmes finos orgânicos, para a captação e conversão de energia solar em elétrica. Para tal, depositaram-se filmes finos recorrendo a métodos pouco dispendiosos como as técnicas de derramamento, que se utilizou para adsorver filmes de óxido de grafeno (GO) e de camada por camada (LbL), para adsorver alternadamente os polieletrólitos poli(cloreto de alilamina) (PAH) e o GO. Neste trabalho, os filmes produzidos por derramamento e LbL foram depositados em diferentes substratos, tendo sido analisados através de diferentes técnicas de caracterização, entre elas UV-Vis, VUV e FTIR.

A partir da técnica de espectroscopia de absorção UV-Vis, efetuou-se a caracterização do GO, assim como dos filmes de PAH/GO, tendo sido identificadas as bandas que compõem os respetivos espetros, com o GO a apresentar duas bandas de absorção características (229 e 306 nm), associadas a transições do tipo $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$. Os filmes de PAH/GO apresentam as mesmas bandas, embora com desvios de cerca de 2 nm para o sentido azul e cerca 1 nm para o sentido vermelho. Estes desvios são devido a interações eletrostáticas entre os grupos funcionais de carga positiva do PAH e de cargas negativas do GO. Através da monitorização do crescimento dos filmes PAH/GO foi possível verificar uma linearidade no seu crescimento, indicando deste modo que a mesma quantidade de GO é adsorvida por unidade de área em cada bicamada. Isto, mostra que a espessura é proporcional ao número de bicamadas, sendo assim, possível controlar a espessura destes filmes com relativa precisão. A partir dos espetros UV-Vis calcularam-se ainda, os coeficientes de absorção do GO, para diferentes concentrações, permitindo deste modo, a determinação da densidade superficial do GO ($10,7 \text{ mg.m}^{-2}$) nos filmes de (PAH/GO)₂₀.

Recorrendo à técnica VUV foi possível identificar as bandas de absorção do GO e do PAH/GO. Embora as bandas do PAH estejam bem descritas na literatura, as bandas de GO foram pela primeira vez, analisadas neste trabalho. Por sua vez, o espetro de GO apresenta quatro bandas de absorção (146, 209, 247 e 229 nm) associadas a diferentes transições, nomeadamente $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$. O espetro de PAH/GO por sua vez apresenta 7 bandas de absorção, sendo estas atribuídas às contribuições de ambos os materiais. A linearidade verificada no crescimento dos filmes de PAH/GO

pela técnica UV-Vis foi também confirmada através da técnica de VUV. A monitorização realizada através de FTIR mostrou um crescimento quase linear, atribuído ao facto dos filmes não serem uniformes, o que foi confirmado por imagens de MO e SEM.

De modo a avaliar a reação dos filmes de PAH/GO sob radiação UV, procedeu-se a irradiação dos mesmos com radiação UV a 140 e a 254 nm. Verificou-se que, ao ser irradiado nos 254 nm, o filme apresentou alterações na estrutura molecular do GO, principalmente associadas a quebras nas ligações C=O. Já o filme irradiado nos 140 nm, não exibiu quaisquer degradações na sua estrutura. O facto de estes filmes não apresentarem alterações como os anteriores pode ser explicado pela ausência de oxigénio e/ou humidade no ambiente onde se realizaram estas medidas (vácuo).

A morfologia das superfícies dos filmes desenvolvidos, durante este projeto, foram analisadas recorrendo a técnicas de MO, SEM e AFM. Através das imagens de MO, observou-se que os filmes de GO apresentam superfícies uniformes com formação de alguns aglomerados mas principalmente de fibras de GO. Os filmes de PAH/GO, também apresentaram a formação de fibras de GO e/ou PAH/GO, sendo que à medida que se aumentava o número de bicamadas, constatou-se a tendência dos filmes ficarem gradualmente menos uniformes, confirmando desta forma os resultados obtidos através de FTIR. As imagens de MO evidenciaram ainda a cobertura por completo da superfície do FTO com os filmes de GO e de PAH/GO. As medidas efetuadas através de imagens de SEM mostraram que, os filmes de (PAH/GO)₂₀ possuem uma superfície pouco uniforme, com uma espessura estimada de ~209 nm, o que corresponde a uma espessura de aproximadamente 10,5 nm por bicamada. Através de SEM, foi possível ainda concluir, que os filmes de PAH/GO encontram-se bem estruturados. Foi também possível concluir, que os elétrodos de Al depositados por *sputtering* são mais uniformes, do que os obtidos através de evaporação térmica. Em nenhum dos filmes de alumínio foram observadas irregularidade aparentes, tais como fissuras ou fendas, suscetíveis de pôr em causa o bom funcionamento dos dispositivos. Através das imagens de secção transversal verificou-se ainda que, o eletrodo depositado através de evaporação térmica apresenta uma espessura relativamente inferior (~270 nm) aos obtidos por *sputtering* (364 nm, parâmetros B), não sendo visível, tal como já mencionado a difusão de qualquer dos filmes de alumínio para o filme de PAH/GO.

Com a finalidade de se analisar a morfologia de filmes de (PAH/GO)₂₀ através de AFM, começou-se por analisar as morfologias individuais de PAH e de GO. A superfície do PAH mostrou-se ser homogénea, mas com uma certa rugosidade e com formação de agregados de PAH. Assim como o PAH, o GO apresenta uma superfície homogénea, uniforme e pouco rugosa, com formação de agregados e de fibras de GO, confirmando assim os resultados obtidos por MO e SEM. A análise do filme de (PAH/GO)₂ permitiu verificar que a superfície é relativamente uniforme e com pouca rugosidade, exibe formação de agregados de PAH/GO, bem como de fibras de GO e/ou PAH/GO. A

caracterização de duas amostras de (PAH/GO)₂₀ com tempos de adsorção de 1 e 3 minutos, permitiu demonstrar que as superfícies possuem morfologias semelhantes, compostas maioritariamente por fibras. O filme com o menor tempo de adsorção apresentou uma superfície mais rugosa. As imagens confirmaram ainda, que a camada de GO foi completamente adsorvida sobre a camada do PAH. A caracterização por AFM permitiu também concluir que os filmes possuem um crescimento fractal.

No que concerne às medidas elétricas foram utilizadas as técnicas de EI e da curva característica I(V). As medidas de EI mostraram que os dispositivos analisados são condutores, sendo que aquele com o filme de GO, obtido por derramamento, apresenta uma melhor condução quando comparado com o filme de PAH/GO. Estes resultados foram confirmados através das curvas características I(V), onde se observou um comportamento típico dos díodos zener nos dispositivos de FTO/GO/Al e de FTO/(PAH/GO)₂₀/Al. As curvas características I(V) apresentaram ainda pequenas histereses, associadas à degradação dos filmes orgânicos, devido à presença de oxigénio e/ou humidade. Constatou-se ainda, que sob iluminação com um foco de luz visível, o dispositivo com arquitetura de FTO/(PAH/GO)₂₀/Al, mostrou uma ligeira alteração na condução, já que para a mesma tensão a corrente diminuiu relativamente às medidas obtidas à luz ambiente. Isto poderá ser justificado com a degradação apresentada pelos filmes quando irradiados com radiação UV e também pela presença de oxigénio e humidade durante a realização das medidas. Este dispositivo apresenta ainda, uma simetria para as correntes positivas, o que poderá indicar que as funções de trabalho dos elétrodo são similares.

Tendo em conta os resultados obtidos e apresentados ao longo desta dissertação, pode-se concluir que o objetivo deste trabalho foi atingido com sucesso, uma vez que foram produzidos dispositivos orgânicos com a arquitetura desejada, que apresentaram um comportamento elétrico típico de um díodo zener, tanto em luz ambiente bem como quando submetidos à iluminação com uma lâmpada de luz visível. Desta forma, este estudo evidencia que esta configuração de célula solar orgânica é promissora para a captação e conversão de energia solar em energia elétrica.

7.2. Perspetivas futuras

Tendo em conta o principal objetivo desta dissertação sugere-se como trabalhos futuros, o desenvolvimento de dispositivos que apresentem outras arquiteturas, nomeadamente, acrescentado filmes finos de LbL ou camadas ativas juntamente com os filmes de GO. Ainda, sugere-se adicionar um filme ou camada capaz de absorver a radiação UV, por exemplo TiO₂, de modo a evitar uma possível degradação dos filmes de GO, quando expostos a radiação UV. Também seria interessante utilizar outras técnicas de adsorção para a produção de dispositivos com filmes finos de GO, de forma a obter filmes mais uniformes.

Seria também interessante desenvolver um sistema que permitisse a caracterização do efeito da luz nos dispositivos, através da luz solar, e onde também fosse possível efetuar as medidas elétricas em atmosfera controlada e/ou vácuo. Uma vez que, as condições atmosféricas (humidade, oxigénio,...) podem provocar degradações nos filmes, seria uma mais-valia estudar a possibilidade de se encapsular os dispositivos, de modo a protegê-los das agressões externas.

7.3. Trabalhos no âmbito da Tese:

- ✓ **Comunicação Oral:** I. C. C. Assunção, P. A. Ribeiro, Q. Ferreira, M. Raposo and S. Sério, 2016, *Preparation of PAH/Graphene oxide layer-by-layer films for application on solar cells, PHOTOPTICS 2016- 4th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology, Rome, Italy, 27-29 February, 2016*
- ✓ **Comunicação em painel:** "Development and characterization of thin films of graphene oxide organic devices by layer-by-layer technique to capture solar energy", I.C.C. Assunção, P. Custódio, Q. Ferreira, P. A. Ribeiro, M. Raposo, S. Sério, 2nd Workshop HeavyMetals: from the Environment to the Man, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Caparica Portugal, 21-22 March, 2016
- ✓ **Publicações em Revistas Internacionais:** "Preparation of PAH/Graphene Oxide Layer-by-Layer Films for Application on Solar Cells", by I. C. C. Assunção, P. A. Ribeiro, Q. Ferreira, M. Raposo and S. Sério, In *Proceedings of the 4th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology (PHOTOPTICS 2016)*, edited by Paulo A. Ribeiro and Maria Raposo, 375-378, 2016, ISBN: 978-989-758-174-8, 2016.

Referências bibliográficas:

1. Choe, H., Hee, D., Won, I. & Dae, H. Patent citation network analysis for the domain of organic photovoltaic cells : Country , institution , and technology fi eld. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **26**, 492–505 (2013).
2. Yang, Y. *et al.* Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **102**, 1–72 (2016).
3. Choe, H., Lee, D. H., Seo, I. W. & Kim, H. D. Patent citation network analysis for the domain of organic photovoltaic cells: Country, institution, and technology field. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **26**, 492–505 (2013).
4. Günes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* 1324–1338 (2007). doi:10.1021/cr050149z
5. Sun, Y. *et al.* Recent development of graphene materials applied in polymer solar cell. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **43**, 973–980 (2015).
6. Rowell, M. W. *et al.* Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233506 (2006).
7. Liang, B. Y. *et al.* For the Bright Future — Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7 . 4 %. 135–138 (2010). doi:10.1002/adma.200903528
8. Bian, L., Zhu, E., Tang, J., Tang, W. & Zhang, F. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 1292–1331 (2012).
9. Boland, P., Lee, K., Dean, J. & Namkoong, G. Solar Energy Materials & Solar Cells Design of organic tandem solar cells using low- and high-bandgap polymer : fullerene composites. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 2170–2175 (2010).
10. Helgesen, M., Søndergaard, R. & Krebs, F. C. Advanced materials and processes for polymer solar cell devices. 36–60 (2010). doi:10.1039/b913168j
11. Sun, J. *et al.* High performance all-polymer solar cells employing systematically tailored donor polymers. *Org. Electron.* **33**, 227–234 (2016).
12. Wang, Y., Zhao, X. & Zhan, X. Layer by Layer solution processed organic solar cells based on a small molecule donor and a polymer acceptor. *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. devices* **3**, 447–452 (2015).

13. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* (80-.). **270**, 1789–1791 (1995).
14. Gu, J., Yuan, J. & Ma, W. Correlation between polymer molecular weight and optimal fullerene content in efficient polymer solar cells. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **34**, 229–236 (2016).
15. NREL. National Renewable Energy Laboratory. (2016). at http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
16. Po, R., Carbonera, C., Bernardi, A., Tinti, F. & Camaioni, N. Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100**, 97–114 (2012).
17. Wang, X., Zhi, L., Müllen, K. & Mullen, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* **8**, 323–7 (2008).
18. Silva, F. D. Da. Células Solares Orgânicas do tipo ‘ Bulk Heterojunction ’. (Universidade de Aveiro, Departamento de Física, 2008)
19. Castro, F. A. De. Aplicações de semicondutores orgânicos : de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante. (2007).
20. Pinto, N. & Gomes, L. Misturas de acetato de celulose-brometo de poli{[9,9-bis(6'-N,N,N-trimetilamônio) hexil]fluoreno-fenileno}: preparação, caracterização e cinética de libertação. (2010).
21. Hümmelgen, I. a., Roman, L. S. & Lima, J. R. De. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros* **8**, 55–63 (1998).
22. Salvatierra, R. V. Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces Líquido-Líquido : Síntese , caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos Rodri. (Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, 2014).
23. Shirakawa, H. *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
24. Canestraro, C. Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos. (Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, 2010).
25. Saraiva, P. V. Desenvolvimento de um protótipo de um díodo emissor de luz orgânico. (Universidade Nova Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2006).

26. Huang, F. *et al.* High-Efficiency , Environment-Friendly Electroluminescent Polymers with Stable High Work Function Metal as a Cathode : Green- and Yellow-Emitting Conjugated Polyfluorene Polyelectrolytes and Their Neutral Precursors. 9845–9853 (2004). doi:10.1021/ja0476765
27. Jiang, H., Taranekar, P., Reynolds, J. R. & Schanze, K. S. Conjugated Polyelectrolytes : Synthesis , Photophysics , and Applications *Angewandte. Dev. Mater.* 4300–4316 (2009). doi:10.1002/anie.200805456
28. Silva, H. D. S. E. Estudo da adsorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear. (2010).
29. Postacchini, B. & Zucolotto, V. Energy Transfer in Nanostructured Films Containing Poly (p-phenylene vinylene) and Acceptor Species. *J. Phys. Chem. C* **113**, 10303–10306 (2009).
30. Thunemann, A. F. & Ruppelt, D. Layered nanoarchitecture of a fluorescent polyelectrolyte complex. *Langmuir* **16**, 3221–3226 (2000).
31. Zhao, X. *et al.* Variable band gap poly(arylene ethynylene) conjugated polyelectrolytes. *Macromolecules* **39**, 6355–6366 (2006).
32. Pinto, M. R. & Schanze, K. S. Conjugated Polyelectrolytes: Synthesis and Applications. **298**, (2002).
33. Kumar, P., Singh, A. K., Hussain, S. & Hui, K. N. Graphene : Synthesis , Properties and Application in Transparent Electronic Devices. **2**, 1–21 (2013).
34. Yin, Z. *et al.* Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells. *Small* **6**, 307–12 (2010).
35. Online, V. A., Xie, J. Le & Li, C. M. Environmental Science Construction of one-dimensional nanostructures on graphene for efficient energy conversion and. 2559–2579 (2014). doi:10.1039/c4ee00531g
36. Sun, Y. *et al.* Recent development of graphene materials applied in polymer solar cell. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **43**, 973–980 (2015).
37. Singh, G. *et al.* Solar Energy Materials & Solar Cells Graphene as transparent front contact for dye sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1–7 (2014). doi:10.1016/j.solmat.2014.10.016
38. Sanchez, V. C., Jachak, a, Hurt, R. H. & Kane, a B. Biological Interactions of Graphene-Family Nanomaterials—An Interdisciplinary Review. *Chem. Res. Toxicol.* 15–34 (2012).

39. Stankovich, S. *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature* **442**, 282–286 (2006).
40. Raposo, M., Oliveira Jr., O. N. & Dhanabalan, A. in *Langmuir-Blodgett (LB) and self-assembled (SA) films*, in: *Handbook of Surfaces and Interfaces of materials* (ed. Nalwa, H. S.) (Academic Press, New York, 2001).
41. Paterno, L. G., Mattoso, L. H. C. & Oliveira Jr, O. N. de. Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos Pela Técnica De Automontagem: Preparação, Propriedades E Aplicações. *Quim. Nova* **24**, 228–235 (2001).
42. Decher, G. & Schmitt, J. in *Trends in Colloid and Interface Science VI* **164**, 160–164 (Steinkopff, 1992).
43. Decher, G. & Schlenoff, J. B. *Multilayer Thin Films : Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012).
44. Lutkenhaus, J. L. & Hammond, P. T. Electrochemically enabled polyelectrolyte multilayer devices: from fuel cells to sensors. *Soft Matter* **3**, 804 (2007).
45. Meriga, V. *et al.* Optical, electrical, and electrochemical properties of graphene based water soluble polyaniline composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, n/a–n/a (2015).
46. Duarte, A. *a et al.* Characterization of PAH/DPPG layer-by-layer films by VUV spectroscopy. *Eur. Phys. J. E. Soft Matter* **36**, 98 (2013).
47. Ferreira, Q. A. F. Estudo da formação de filmes nanoestruturados para aplicação em fotónica. (Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2007).
48. Chinaglia, D. L., Gozzi, G., Alfaro, R. A. M. & Hessel, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Rev. Bras. Ensino Física* **4504**, (2009).
49. Pimentel, R. P. F. L. D. F. Desenvolvimento de um Sensor de Ibuprofeno em meio aquoso. (Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2014).
50. Rouessac, F. & Rouessac, A. *Chemical Analysis, Modern instrumentation Methods and Techniques*. (2007).
51. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. & Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. (1991).
52. Duarte, A. A. Storage of Water Molecules into Biomimetic Heterostructures : The Role of Roughness. (Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2014).

53. Anderson, M. S. *et al.* *Fourier transform infrared spectroscopy for Mars science. Review Of Scientific Instruments* **76**, (2005).
54. Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. (Wiley, 2004).
55. Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*. (Wiley, 2004).
56. Dunlap, M. & Adaskaveg, J. E. in (1997).
57. Egerton, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy*. (2005).
58. Raposo, M., Ferreira, Q. & Ribeiro, P. a. A Guide for Atomic Force Microscopy Analysis of Soft- Condensed Matter. *Mod. Res. Educ. Top. Microsc.* 758–769 (2007). doi:10.1002/sia.2294
59. Raposo, M., Ferreira, Q. & Ribeiro, P. a. in *Modern Research and Educational Topics in Microscopy* (eds. Méndez-Vilas, A. & Díaz, J.) 758–769 (2007).
60. Shang, J. *et al.* The origin of fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.* **2**, 792 (2012).
61. Zhang, S., Shao, Y., Yin, G. & Lin, Y. Carbon nanotubes decorated with Pt nanoparticles via electrostatic self-assembly: a highly active oxygen reduction electrocatalyst. *J. Mater. Chem.* **20**, 2826–2830 (2010).
62. Bédard, M. F., Sadasivan, S., Sukhorukov, G. B. & Skirtach, A. Assembling polyelectrolytes and porphyrins into hollow capsules with laser-responsive oxidative properties. *J. Mater. Chem.* **19**, 2226 (2009).
63. Cao, S. Y., Chen, C. S., Liu, T. G., Tsang, Y. H. & Chen, W. W. Polymer-assisted UV excitation method to synthesize reduced graphene oxide/ α -Bi₂Mo₃O₁₂ nanoplates with high activity. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 2103–2110 (2014).
64. Rotariu, L., Istrate, O. M. & Bala, C. Poly(allylamine hydrochloride) modified screen-printed carbon electrode for sensitive and selective detection of NADH. *Sensors Actuators, B Chem.* **191**, 491–497 (2014).
65. Xiao, F., Miao, J. & Liu, B. Layer-by-Layer Self-Assembly of CdS Quantum Dots / Graphene Nanosheets Hybrid Films for Photoelectrochemical and Photocatalytic Applications. (2014).
66. Acik, M. *et al.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.* **9**, 840–845 (2010).

67. Molino Cornejo, J. J., Matsuoka, E. & Daiguji, H. Size control of hollow poly-allylamine hydrochloride/poly-sodium styrene sulfonate microcapsules using the bubble template method. *Soft Matter* **7**, 1897 (2011).

Anexos I:

Preparation of PAH/Graphene oxide layer-by-layer films for application on solar cells

I. C.C. Assunção¹, P. A. Ribeiro¹, Q. Ferreira², and M. Raposo¹ and S. Sérgio¹,

¹CEFITEC, Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal.

²Instituto de Telecomunicações, Instituto Superior Técnico, University of Lisbon, Av. Rovisco Pais, P-1049-001 Lisboa, Portugal

i.assuncao@campus.fct.unl.pt, pfr@fct.unl.pt, quirinatf@gmail.com, mfr@fct.unl.pt, susana.serio@fct.unl.pt

Keywords: GRAPHENE OXIDE, PAH, HYBRID SOLAR CELLS, LBL FILMS.

Abstract: In this study we provide the preparation and characterization of layer-by-layer LBL films made with poly(allylamine hydrochloride) (PAH) alternated with graphene oxide. The scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) showed a smooth surface with a RMS roughness of 5.74 nm. The LBL films were characterized by means of UV-vis spectroscopy. The I-V characteristic curve evidenced a typical semiconductor behaviour.

1 INTRODUCTION

Since the nineteenth century, the humanity has relied mainly on fossil fuels for energy needs. However, with the growing concern and awareness around the environmental problems caused by the increase in greenhouse gases and other pollutants responsible for the global warming, as well as the possibility of depletion of fossil fuels, increased the demand for energy sources environmentally friendly and sustainable (Choe 2013). The challenge to obtain renewable energy sources with low-cost, led the scientific community to develop other alternatives, namely efficient photovoltaic cells (Günes 2007).

Efforts to find alternative energy sources to fossil fuels have been recorded globally. In 2006, the US announced its "Advanced Energy Initiative", which outlined a goal of reducing oil imports from the Middle East by 75% by the year 2025 through the development of new energy sources and also renewable. The European Union (EU) approved a plan (SET-Plan) which set the target of reducing emissions of EU

greenhouse gases emissions by at least 20% up to 2020 compared to emissions in 1990. The Korean government established "The second National Plan for Technology Energy Development". With this plan, South Korea aims to develop new renewable energy technologies and improve energy efficiency by increasing investment in research and development of renewable energy up to 2020. In addition, Japan, China and Canada have also established national agendas for the development of new renewable energy technologies to reduce their dependence on fossil fuels and promote the strategic development of Green industries.

Currently, the most widely used systems for the conversion of solar energy are inorganic solar cells, including silicon solar cells which dominate 85% of photovoltaic industry market. Due to the high production costs of silicon cells, researchers in recent years have focused on research and development of alternatives for this type of cells (Sun 2015, Rowell 2006).

The development of organic solar cells (OSC) based on polymer materials, is a new technology that within a short period, can produce clean energy at a more reasonable cost. Since the polymeric solar cells are light and capable of becoming flexible opens up a range of new applications. Furthermore, large OSC (large area) can be manufactured easily and inexpensively by employing low-cost techniques, such as screen printing, slot-die coating, gravure and spray coating, etc. (Sun 2015) .

OSCs have emerged as a promising alternative to photovoltaic technology, due to profitable production potential of flexible devices of large surface using processing techniques with low environmental impact and also versatility in organic material “design” (Bian 2012). For the production of polymer thin films for application in the OSC, several techniques are used. Among them, the layer-by-layer technique (Layer-by-Layer, LBL) having several advantages such as no pollutants production and also the fact of doesn't not requires highly sophisticated equipment, makes it an important technique in such applications. In this context, with the present work it is aimed to find solutions to capture solar energy, based on the knowledge acquired in the last two decades under organic conductive polymers, photoluminescent and photochromic (Ferreira 2013, Ferreira 2007 and Ferreira 2007).²

2 EXPERIMENTAL DETAILS

The layer-by-layer films were prepared from aqueous solutions of poly(allylamine hydrochloride) (PAH) (M_w) 50 000-65 000 g/mol) and graphene oxide (GO) 2 mg/mL, dispersion in H_2O , with concentrations of 10^{-2} M. The chemicals were obtained from Aldrich, and the corresponding molecular structures are shown in Figure 1. The ultrapure water with a resistivity of $18\text{ M}\Omega\text{ cm}$ was supplied by a Millipore system (Milli-Q, Millipore GmbH). The adsorption period was 1 min for the PAH and GO layers. After adsorption of each layer, the films were washed with ultra pure water and dried with a nitrogen flux.

The films were deposited on quartz, Fluorine-doped tin oxide (FTO) coated glass

and interdigitated glass substrates for the different characterizations (UV-spectroscopy, Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and I-V measurements).

The quartz and interdigitated glass substrates were cleaned with a “piranha” solution containing hydrogen peroxide and a sulfuric acid (1:1) bath for 1h and then rinsed exhaustively with pure water. The substrates were after dried with nitrogen flow. The FTO coated glass substrates were ultrasonically cleaned in a concerted sequence using acetone, isopropanol, and deionized water, for 5 min each step and then dried using nitrogen gas flow to remove any adsorbed organic contamination on substrates surface.

The films were prepared at room temperature as well as all the characterizations.

The surface morphology of the films were investigated by a field-emission scanning electron microscope (JEOL 7001F) operating at 15 keV. In order to prevent charge build up, a thin chromium film was coated on the films surfaces before the analysis.

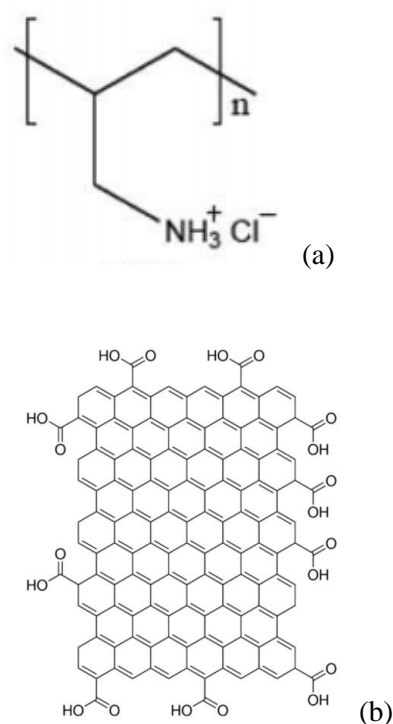


Figure 1: (a) poly-(allylamine hydrochloride) (PAH); (b) graphene oxide

To study the films surface, Atomic Force Microscopy (AFM) images were obtained with a Scanning Tunneling Microscopy (STM), Agilent Technologies, model PicoScan. For each film, scans of $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ were obtained. The films surface morphology was characterized by the root mean square roughness (RMS), which was calculated by Gwyddion software.

The UV-vis spectroscopy for the films was carried out with a Shimadzu UV b - 2101PC UV/VIS spectrophotometer at room temperature within the wavelength range 200-900 nm.

The electric measurements (I-V characteristic curve) were carried out with a DC POWER SUPPLY model DF1730SB3A, by changing the voltage between 0V and ~1V, with an increment of 20 mV.

3 RESULTS AND DISCUSSION

In figure 2 and figure 3 are depicted some representative SEM and AFM images for the PAH/GO LBL films with 20 bilayers. In general it can be observed from the SEM image that the films exhibit a smooth surface, which is also consistent with the RMS roughness value estimated from the AFM images which corresponds to 5.74 nm.

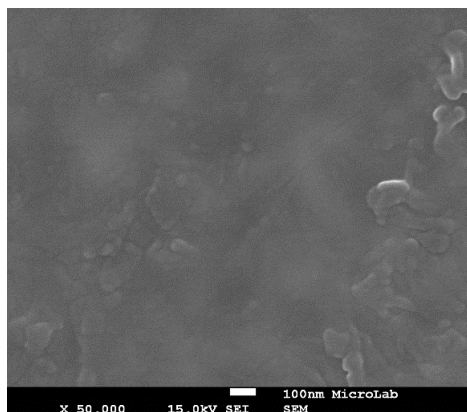


Figure 2: Representative SEM image of (PAH/GO)₂₀ LBL film deposited on FTO coated glass substrate.

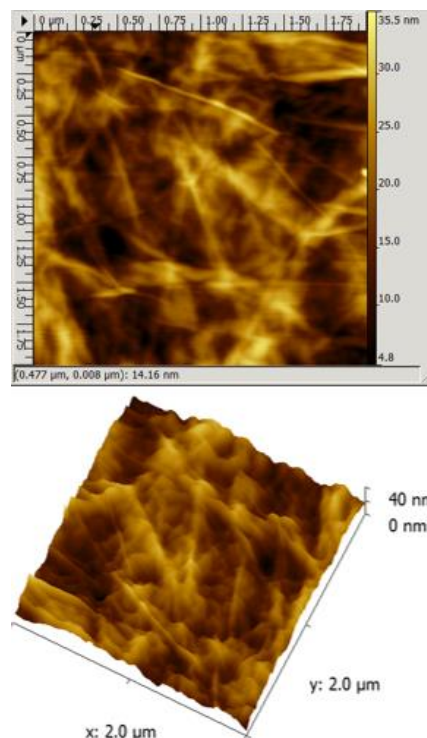
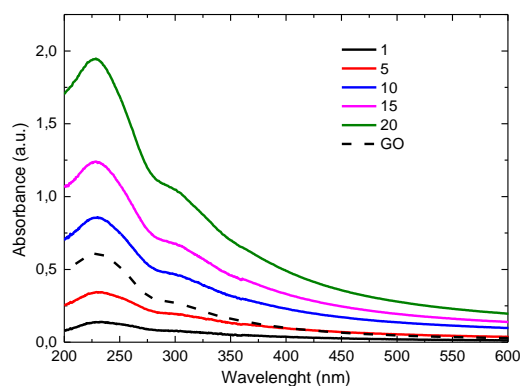


Figure 3: Representative AFM image of (PAH/GO)₂₀ LBL film deposited on FTO coated glass substrate.

In figure 4 a) and b) is shown the ultraviolet-visible absorbance spectra of different number of bilayers of PAH/GO LBL films and the absorbance intensity at 228 nm as a function of the number of bilayers, N, respectively. It can be observed that the absorbance at maximum increases with the number of bilayers indicating a linear film growth (see figure 4b).



(a)

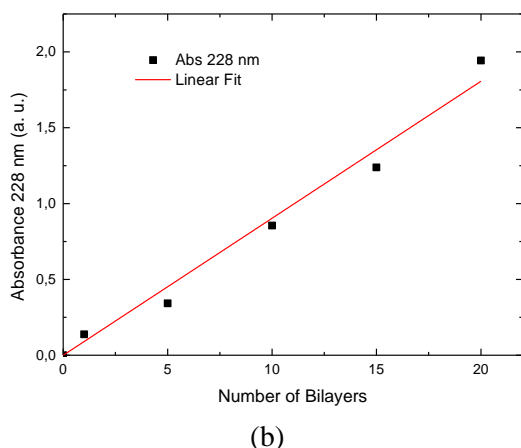


Figure 4: (a) Absorbance spectra of PAH/GO LBL films as a function of the number of bilayers, N . For comparison, the absorbance spectrum of a GO film is also present. (b) Absorbance intensity at 228 nm as a function of the number of bilayers, N .

In order to characterize the deposited LBL film regarding the electric behaviour, it was measured the I-V characteristic curve, which is presented in figure 5. The observed curve evidence for the produced PAH/GO with 20 bilayers a semiconductor behaviour. More studies regarding the optimization of the PAH/GO LBL films preparation are currently under progress in order to improve the electric behaviour.

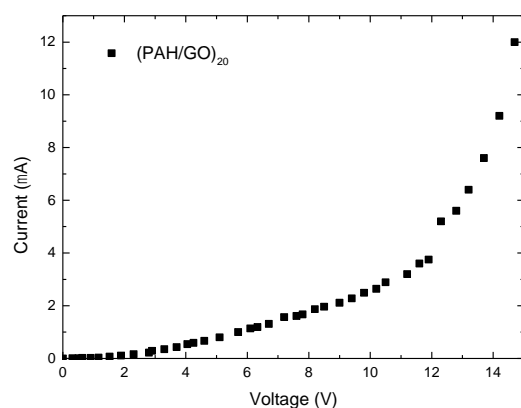


Figure 5: I-V characteristic curve for (PAH/GO)₂₀ LBL film on interdigitated glass substrate.

4 CONCLUSIONS

In this work we report the preparation of PAH/Graphene oxide layer-by-layer (LBL) films for application in hybrid solar cells. The surface morphology characterization carried out by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) evidenced that the deposited LBL films exhibit a smooth surface with a RMS roughness of 5.74 nm. The UV-vis spectroscopy showed a linear film growth and the I-V characteristic curve revealed a typical semiconductor behaviour evidencing a promising combination of films for the development of hybrid solar cells.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the financial support from FEDER, through Programa Operacional Factores de Competitividade – COMPETE and Fundação para a Ciência e a Tecnologia – FCT, for the project UID/FIS/00068/2013.

REFERENCES

- Choe, H. et al. 2013. Patent citation network analysis for the domain of organic photovoltaic cells: Country, institution, and technology field. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 26, 492–505.
- Günes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S., 2007. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* 1324–1338.
- Sun, Y. et al. 2015. Recent development of graphene materials applied in polymer solar cell. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43, 973–980.
- Rowell, M. W. et al. 2006. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 88, 233506.
- Bian, L. et al. 2012. Progress in Polymer Science Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* 37, 1292–133.
- Ferreira, Q., Gomes, P. J., Ribeiro, P. A., Jones, N. C., Hoffmann, S. V., Mason, N. J., Oliveira Jr., O. N., Raposo, M., 2013. Determination of Degree of Ionization of Poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and Poly[1-[4-(3-carboxy-4 hydroxyphenylazo) benzene sulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt] (PAZO) in Layer-by-Layer Films using Vacuum Photoabsorption Spectroscopy”, *Langmuir*, 29 (1), 448–455.


Ferreira, Q., Gomes, P. J., Raposo, M.,
Giacometti, J. A, Oliveira Jr., O. N., Ribeiro, P. A.,
2007. Influence of Ionic Interactions on the
Photoinduced Birefringence of Poly[1-[4-(3-
Carboxy-4 Hydroxyphenylazo) Benzene
Sulfonamido]-1,2-Ethanedyl, Sodium Salt] Films,
J. Nanosci. Nanotechnol. 7, 2659–2666.
Ferreira, Q., Gomes, P.J., Maneira, M. J. P.,
Ribeiro, P. A., Raposo, M.. 2007. Mechanisms of
Adsorption of an Azo-polyelectrolyte onto Layer-
by-Layer Films. Sensors and Actuators B:
Chemical, 126, 311-317.

Anexos II:

A. Ficha de segurança do GO

Nome do produto	Graphene oxide
Referência do Produto	763705
Classificação da substância ou mistura	Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008. Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a diretiva 67/548/CEE.
Proteção individual	Use equipamento de proteção ocular (norma EN 166 (EU)); Manusear com luvas (diretiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374); Não requer proteção respiratória;
Controlo da exposição ambiental	Não são necessárias medidas de proteção ambiental especiais

B. Ficha de segurança do PAH

Símbolo	 GHS07	
Significado	Aviso	
Códigos de Perigo	H302 – Perigoso se ingerido; Toxicidade oral aguda. H317 – Pode provocar uma reação alérgica na pele	
Recomendações de prudência	P280	
Equipamento de proteção pessoal	Máscara tipo N95 (US), óculos e luvas de proteção	